

石墨烯气凝胶复合材料在电化学储能中的应用研究进展

惠晨柯 闫翎鹏 杨未鹏 崔晋超 杨永珍 苏庆梅 杜高辉 刘旭光 许并社

Recent advances in applications of graphene aerogel composite materials for electrochemical energy storage

HUI Chenke, YAN Lingpeng, YANG Weipeng, CUI Jinchao, YANG Yongzhen, SU Qingmei, DU Gaohui, LIU Xuguang, XU Bingshe

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231115.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电化学制备石墨烯/纳米TiO₂复合材料及光催化性能

Electrochemical preparation and photocatalytic performance of graphene/nano TiO₂ composites

复合材料学报. 2018, 35(1): 142–149 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170328.002>

石墨烯基聚合物复合电解质的设计、性能及其应用研究进展

Research progress on design, performance and application of graphene based polymer composite electrolytes

复合材料学报. 2021, 38(3): 680–697 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201126.002>

NiS₂/三维多孔石墨烯复合材料作为超级电容器电极材料的电化学性能

Electrochemical performance of NiS₂/3D porous reduce graphene oxide composite as electrode material for supercapacitors

复合材料学报. 2020, 37(2): 422–431 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190508.001>

MXene基薄膜的有序组装及其在储能和电磁干扰屏蔽中的应用

Ordered assembly of MXene based composite films and their applications in energy storage and electromagnetic interference shielding

复合材料学报. 2021, 38(8): 2404–2417 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210408.001>

Sn量子点/石墨烯复合材料的合成及储锂性能

Synthesis and lithium storage properties of Sn quantum dots/graphene composite

复合材料学报. 2021, 38(3): 863–870 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200826.003>

Au–Pt纳米颗粒/石墨烯–纤维素微纤维复合电极的制备与电化学性能

Preparation and electrochemical performance of Au–Pt nanoparticles/graphene–cellulose microfiber composite electrodes

复合材料学报. 2021, 38(7): 2274–2283 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200928.005>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20231115.001

石墨烯气凝胶复合材料在电化学储能中的应用研究进展



分享本文

惠晨柯^{1,2}, 闫翎鹏^{3,4}, 杨未鹏¹, 崔晋超^{1,2}, 杨永珍^{*1,4}, 苏庆梅^{*2},
杜高辉², 刘旭光³, 许并社^{1,2,4}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024; 2. 陕西科技大学 材料原子·分子材料研究所, 西安 710021; 3. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024; 4. 山西浙大新材料与化工研究院, 太原 030032)

摘要: 石墨烯气凝胶作为一种内部互连的三维框架体, 在微观和宏观尺度上具有突出的维度特性, 成为各种零维、一维、二维和三维材料的理想宿主。其高导电性、高比表面积及高结构稳定性等特点令石墨烯气凝胶在储能领域得到了广泛的应用, 特别是在高比容量金属离子电池负极和超级电容器电极等领域。首先, 本文对石墨烯前体及气凝胶的处理策略进行整理, 介绍当前不同处理方式对石墨烯前体及气凝胶成型影响。其次, 根据储能机制的不同, 介绍石墨烯气凝胶复合材料在主流储能器件中的改性应用及性能表现。最后, 对电化学储能用石墨烯气凝胶复合材料的研究进展进行总结, 指出当前存在的挑战并展望未来的研究方向。

关键词: 石墨烯气凝胶; 储能材料; 复合材料; 储能应用; 电化学

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)04-1694-18

Recent advances in applications of graphene aerogel composite materials for electrochemical energy storage

HUI Chenke^{1,2}, YAN Lingpeng^{3,4}, YANG Weipeng¹, CUI Jinchao^{1,2}, YANG Yongzhen^{*1,4}, SU Qingmei^{*2},
DU Gaozhui², LIU Xuguang³, XU Bingshe^{1,2,4}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Materials Institute of Atomic and Molecular Science, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 4. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030032, China)

Abstract: Graphene aerogel has become an ideal host for various zero dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional materials because of prominent dimensional characteristics in both micro and macro scales with its interconnected three-dimensional framework. The high conductivity, specific surface area and structural stability make it widely used in the field of energy storage in recent years, especially in the application of anodes for metal ion batteries and supercapacitors electrodes with high specific capacity. Firstly, the treatment strategies of graphene precursor and aerogel are sorted out, and the effects of different treatment methods on the formation of graphene precursor and aerogel are introduced. Secondly, according to the different energy storage

收稿日期: 2023-08-25; 修回日期: 2023-10-17; 录用日期: 2023-11-03; 网络首发时间: 2023-11-16 14:57:23

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231115.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (U2032131); 山西省基础研究计划项目 (20210302123164); 山西浙大新材料与化工研究院科技研发项目 (2021SX-TD012; 2022SX-TD012); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2020-051)
National Natural Science Foundation of China (U2032131); Foundational Research Project of Shanxi Province (20210302123164); Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering (2021SX-TD012; 2022SX-TD012); Shanxi Scholarship Council of China (2020-051)

通信作者: 杨永珍, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为纳米碳功能材料 E-mail: yyzytut@126.com;
苏庆梅, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为低维储能材料 E-mail: suqingmei@sust.edu.cn

引用格式: 惠晨柯, 闫翎鹏, 杨未鹏, 等. 石墨烯气凝胶复合材料在电化学储能中的应用研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 1694-1711.

HUI Chenke, YAN Lingpeng, YANG Weipeng, et al. Recent advances in applications of graphene aerogel composite materials for electrochemical energy storage[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(4): 1694-1711(in Chinese).

mechanisms, the modified application and performance of graphene aerogel composites in mainstream energy storage devices are introduced. Finally, the research progress of graphene aerogel composites for electrochemical energy storage are summarized, the current challenges are pointed out and the future research directions are prospected.

Keywords: graphene aerogel; energy storage materials; composite materials; energy storage applications; electrochemical

高效储能器件与技术成为目前推动清洁能源普及使用的重要角色。其中, 电化学储能器件使用方便、不受地域限制、环境污染小、转化效率高、能量密度和功率密度高等优势, 对可再生能源的持续利用有着关键性的作用^[1-4]。金属离子电池 (Metal-ion batteries, MIBs) 和超级电容器 (Supercapacitors, SCs) 是电化学储能器件中的典型代表^[5]。MIBs 工作时, 金属离子 (如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等) 进入电极, 在电极材料体相内发生法拉第氧化还原反应, 从而转移电荷和存储离子, 形成电势差。SCs 工作时, 大量的离子在电解液中进行迁移, 并在电极表面进行吸附/脱附过程, 这个过程往往是快速的, 且只在电极表面进行, 因此 SCs 具有极大的功率密度 (高达 $10^4 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和更好的循环稳定性。可见, 根据工作机制的不同, 当前的储能器件对电极材料的结构和性能提出了严格的要求。

负极材料作为电化学储能器件的关键组成部分, 对 MIBs 和 SCs 的容量、循环性能、倍率性能及安全性起到至关重要的作用。石墨烯气凝胶 (Graphene aerogel, GA) 作为一种石墨烯衍生的 3D 孔道互联材料, 具有高比表面积、高孔隙率、高压压缩弹性和柔韧性等特点, 同时还继承了石墨烯的高导电性和稳定性等, 近年来, 以 GA 为基体的储能材料, 因其独特的多孔结构、稳定骨架及易修饰性, 能够容纳从零维到三维的多种材料 (如金属氧化物量子点、纳米线、纳米片和多种形貌的颗粒等), 使其在负极材料研究方面展现出非凡的研究潜力^[6-7]。

本文基于石墨烯制备的基础上, 对近几年 GA 基复合材料的制备及其作为负极材料在电化学储能器件中的应用研究进行总结, 概括 GA 结构特点在储能领域中的优势, 并对其在储能领域的进一步研究方向进行展望。

1 石墨烯制备

GA 是由氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 相互交联形成的, GO 作为 GA 的前体材料, 主要通

过对石墨烯进行氧官能团修饰得到。而 GO 的堆叠度和易氧化程度皆受到石墨烯品质影响^[8]。

目前石墨烯的制备方法总体分为自上而下 (氧化还原法、液相剥离法等) 和自下而上 (化学气相沉积法、有机合成等) 两大类^[1]。其中自上而下法能够获得多量的少层石墨烯, 自下而上法主要通过固定小分子并催化合成得到高品质石墨烯。本节将简单概述典型的石墨烯制备方法: 氧化还原法、液相剥离法和化学气相沉积法 (Chemical vapor deposition, CVD) 和其他方法等。

1.1 氧化还原法

以 Hummers 为基础的氧化还原法首先借助强氧化性物质将石墨氧化, 在此过程中, 含氧官能团插入石墨层间并结合在片层表面, 再经过超声等物理过程进行剥离得到 GO, 随后在还原剂的作用下得到石墨烯分散液, 通过还原 GO 能够便捷地制备大批量的石墨烯成品。Marcano 等^[9]报道了一种改进的 Hummers 法, 通过去除 NaNO_3 , 添加 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 混合物, 得到氧化度更高的 GO, 且还原后石墨烯结构更加规整。Chen 等^[10]仅通过 H_2SO_4 、 KMnO_4 和 H_2O_2 对石墨进行氧化剥离, 得到分散性良好、结构完整和厚度小的石墨烯。Yu 等^[11]则引入低温下氧化性更高的 K_2FeO_4 取代部分 KMnO_4 , 同时分步加入 KMnO_4 (图 1(a)), 增强了石墨的预氧化和氧化剂的利用率, 并且降低了 H_2SO_4 的用量, 大大提高了整个过程的经济性、高效性和环保性。

1.2 液相剥离法

液相剥离法也是一种大批量生产石墨烯的有效方法, 通过将石墨分散在溶剂中, 借助超声波或微波等作用, 溶剂克服石墨层间的范德华力与石墨烯表面结合, 使石墨烯稳定地分散在溶剂当中, 最后通过离心纯化得到石墨烯。Tian 等^[12]报道一种氧化石墨水分散液辅助剥离膨胀石墨, 得到亲水性石墨烯/氧化石墨烯纳米片的方法, 通过系统研究影响产物浓度的多种因素, 表明此种方法有助于石墨烯的扩大化生产。Zhang 等^[13]将球磨和液相剥离相结合, 借助聚乙烯醇改性的氧化

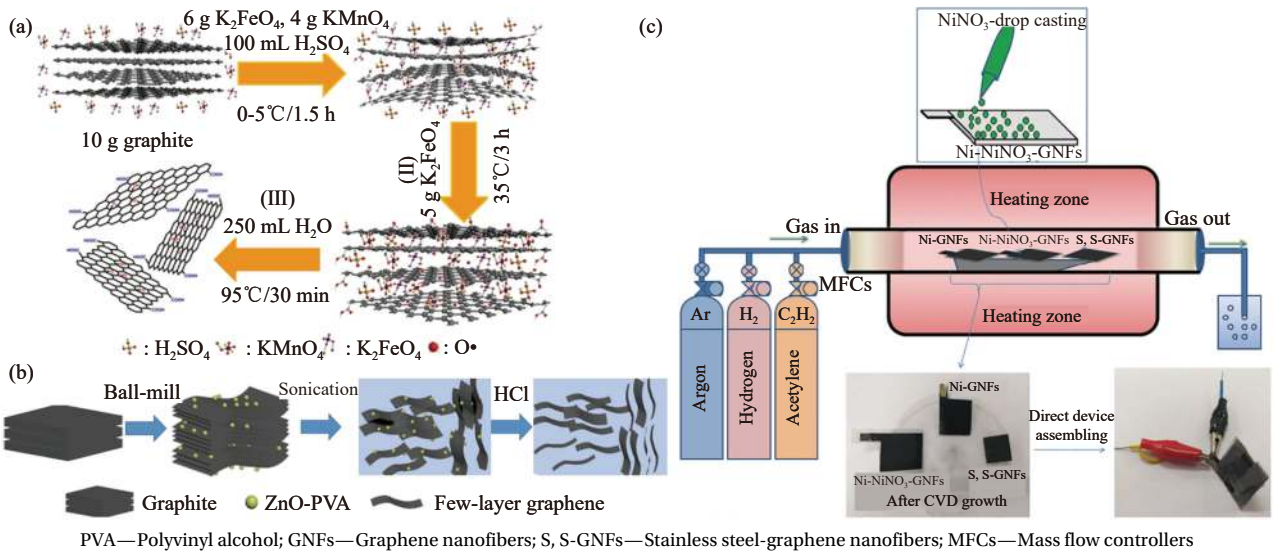


图 1 (a) 改进 Hummers 制备氧化石墨烯 (GO)^[11]; (b) 球磨和液相剥离组合剥落石墨烯^[13]; (c) 模板定向化学气相沉积法 (CVD) 制备石墨烯^[17]

Fig. 1 (a) Preparation of graphene oxide (GO) based on the modified Hummers method^[11]; (b) Based on ball-milling and liquid phase exfoliated graphene^[13]; (c) Graphene prepared via template-oriented chemical vapor deposition (CVD)^[17]

锌 (ZnO-PVA) 剥离石墨制备高产石墨烯 (图 1(b))，在 ZnO-PVA 的辅助破碎下，使石墨片层不断变薄的同时，ZnO-PVA 紧密吸附在石墨表面和边缘，防止新片层的重新聚集和堆叠，进一步提高石墨烯的产率，随后经过 HCl 溶液溶解去除 ZnO-PVA 得到高纯石墨烯。Gürnlü 等^[14]最近提出借助微波的能量合成石墨烯的液相剥离法，系统研究了正十六烷、二甲基亚砷、氢氧化钠、正辛醇、高氯酸、N,N-二甲基甲酰胺、乙二醇和乙二胺不同溶剂对石墨烯剥离层数的影响，最低的剥离层数可达 2 层，与商业石墨烯相当，但电导率与商业石墨烯仍存在一定差距。

1.3 化学气相沉积法

CVD 法制备石墨烯主要通过碳前驱体的分解及在催化衬底上沉积生长实现的，适合制备大面积、少层和高质量石墨烯。Kim 等^[15]最早以甲烷为碳源，使用 CVD 法生长少层石墨烯，成功地制备了一种可刻蚀和拉伸的透明石墨烯薄膜电极。Chen 等^[16]通过模板定向 CVD 制备出三维互联的石墨烯网络结构，且同时具备可折叠、拉伸和柔性等特点。Thirumal 等^[17]使用 CVD 法，以乙炔为碳源在 Ni 和不锈钢上直接生长出三维纳米石墨烯纤维海绵 (图 1(c))。

1.4 其他方法

除以上 3 种典型的制备方法外，石墨烯制备还有外延生长法和电化学剥离法等。SiC 外延生长法是在高温真空条件下，SiC 基底上 Si 升华后

C 原子重构形成单层或少层石墨烯的制备方法^[18]。该方法在光电薄膜材料领域具有很大应用潜力，但大批量制备石墨烯材料难度较大。此外，电化学剥离也是一种制备石墨烯的有效方法，通过电场作用使电极上的石墨和电解质离子反应产生气体，从而使石墨层剥落得到石墨烯^[19]。Lei 等^[20]便借助电化学剥离法制备出电导性能优异的石墨烯并用于传感领域。

石墨烯作为制备 GA 的关键材料，其堆叠程度、表面缺陷和表面官能团等与 GA 成型密切相关。堆叠程度越小，GA 的比表面积越大，吸附位点越多；表面缺陷和官能团影响 GA 的结构和形貌，并且能够提供额外的储存容量。通过自上而下剥离石墨得到的少层石墨烯，具有较大的比表面积和适量的缺陷，经氧化官能团修饰后常被用于 GA 的制备，这为合成 GA 提供了良好的前提条件。

2 石墨烯气凝胶及其复合物的制备

GA 一般是通过干燥石墨烯水凝胶来获取的，GO 片层上的含氧官能团还原之后，氢键、 π - π 堆积及原子配位等作用驱使片层之间相互交联，从而形成水凝胶，进而对水凝胶进行干燥，能够得到孔道丰富和超轻的 GA^[21]。依据 GA 的成型方式区分，包括液相还原法、模板法和 3D 打印等。

2.1 液相还原法

液相还原法指通过对 GO 分散液施加高温高压的外部条件，使其表面含氧官能团得到还原的

同时并进行重新交联制备得到 GA。依靠纯水相的液相还原无需额外的化学药剂,反应简单,节约成本,同时能够保证 GA 的高纯度^[22],但单纯的水热还原制备 GA 需要高温高压条件,也耗费时间。还原剂助力的液相还原能够促使 GO 含氧官能团之间的交联,因此成为研究者常用的制备方法。起初使用的一系列还原剂,如肼、 NaBH_4 、 LiAlH_4 等,在还原过程中生成气体并吸附在 GO 的周围,导致凝胶发生不均匀交联而影响各项性能。Zhang 等^[23]率先使用 L-抗坏血酸作为还原剂,获得了低密度、高电导率、高比表面积和优异力学性能的 GA。Hu 等^[24]设计出功能化-冻干-微波处理工艺,通过乙二醇介导 GO 表面环氧官能团的亲核开环,有效避免 GO 片层在组装过程中发生的重新堆叠,制备出具有高压缩性的超轻 GA。Li 等^[25]将 GO 分散液和 NH_4BF_4 溶液共混,通过一步水热法制备 B、N 双原子掺杂 GA,制备流程如图 2(a) 所示,不同元素的共掺杂产生独特的电子结构,二者带来的协同效应使合成材料获得额外的电催化性能。Feng 等^[26]以尿素为氮源,硫代乙酰胺为硫源(图 2(b)),通过水热法和煅烧法实现了 GA 中 N、S 的可控双掺杂,降低了 GA 中锂离子的扩散势垒,使整体材料的导电性和可逆容量得到提升。

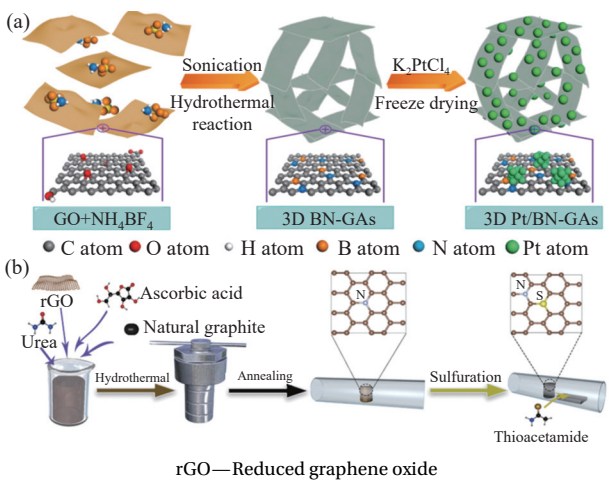


图 2 3D Pt/BN-石墨烯气凝胶(GAs) (a)^[25]和 N、S 双掺杂 GA (b) 的合成示意图^[26]

Fig. 2 Schematic diagram of the synthesis of 3D Pt/BN-graphene aerogel (GAs) (a)^[25] and N, S dual-doped GA (b)^[26]

2.2 模板法

模板法以各类小分子组成的体系为模板,待石墨烯溶液填充并发生交联后去除,留下三维的

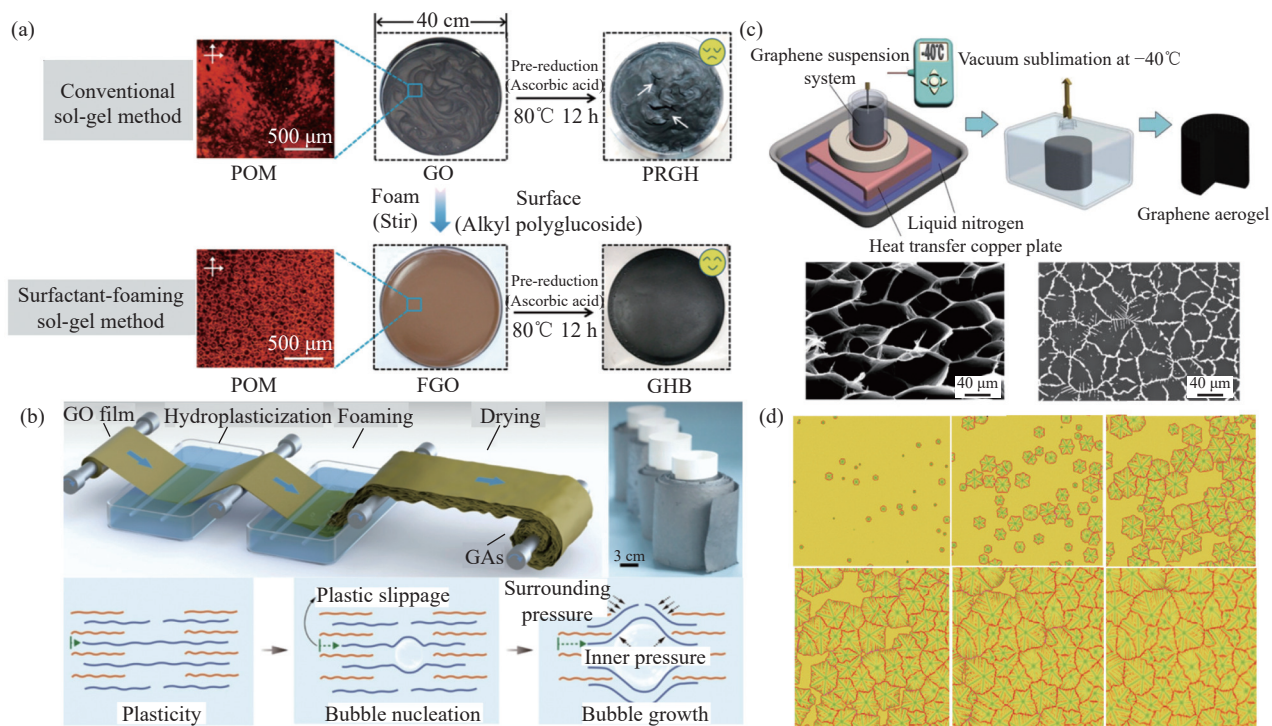
多孔 GA。模板法能够有效控制材料的形貌和尺寸,也可以改善材料的一些缺陷,以达到某种特定的性能。根据模板材料的不同,一般分为硬模板法(如 SiO_2 等无机前驱体)和软模板法(囊泡、液晶、微乳液等)两类。

Bi 等^[27]以介孔 SiO_2 为生长模板,结合 CVD 法将 CH_4 气相沉积在 SiO_2 模板上,制备出孔隙率高达 99.9% 和超常机械强度等理化特性优异的超轻管状 GA 材料,其可承受自身 40 000 倍的质量而不坍塌且在压缩循环 1 000 次以上仍可完全恢复,且在室温下表现出优异的导电性。Yang 等^[28]报道了一种表面活性剂发泡溶胶-凝胶法,如图 3(a) 所示,以烷基葡萄糖苷产生的微气泡为模板,令 GO 向列相液晶重新排列,实现大尺寸、结构完整的石墨烯水凝胶的构筑,并通过简单的常压干燥获得了超弹性和超低密度的大尺寸 GA。Pang 等^[29]报道了一种水塑发泡法,如图 3(b) 所示,仅通过水塑化-发泡-干燥 3 个阶段,便可以将 GO 膜直接转化为 GA,通过改变气泡形成和生长条件来精确控制 GA 孔壁厚度(8~40 nm),这种连续的制备方法为大批量生产 GA 提供了一种新方向。

此外,研究者还发展了无需化学药品模板引导的冰模板法,通过控制冰晶成核和生长和冷冻干燥过程,便可快速便捷地制备形貌可控、孔道丰富的三维长程有序的多孔材料^[30]。Wang 等^[31]借助冰模板辅助冷冻干燥制备出有序微孔结构的 WS_2 /碳纳米管-还原氧化石墨烯(rGO)气凝胶直接作为自支撑电极用于储锂负极,沿着气凝胶纵向分布的微通道有效改善离子传递效率和电解液的润湿性,使电极具有优异的倍率性能。Yang 等^[32]通过冰模板法制备 GA 并通过相场模型模拟了 GA 在冷冻过程中的微观结构变化,如图 3(c) 和图 3(d),阐明了冰晶成核和冰粒生长过程与石墨烯分布之间的关系,为设计高比表面积、多孔和高机械强度的 GA 提供了实验指导。

2.3 3D 打印

基于 3D 打印的 GA 制备技术正在受到研究者的热切关注,通过注入高黏度 GO 油墨并经喷嘴挤出后成型得到 GA,这种方法能够对 GA 的结构和形态进行精确的设计,并能够保持更加优异的稳定性^[33-35]。Jiang 等^[36]介绍了一种简便的离子诱导凝胶化方法,可直接从 GO 基油墨中打印石墨烯气凝胶微晶(GAMs),通过添加微量 CaCl_2 作为交联剂将 GO 水溶胶转化为凝胶墨水,在室温和



POM—Polarized-light optical microscopy; PRGH—Prerduced GO hydrogel; FGO—Foamed GO; GHB—Graphene hydrogel bulk

图3 (a) 常规溶胶-凝胶法与发泡溶胶-凝胶法制备的对比图^[28]; (b) 水塑发泡法制备 GAs 及发泡机制示意图^[29]; 冰晶模板法制备 GA 图示及孔隙结构的 SEM 图像 (c) 及冰晶成核和冰粒生长模拟图 (d)^[32]

Fig. 3 (a) Comparative diagrams of the conventional sol-gel method and surfactant-foaming sol-gel method^[28]; (b) Schematic diagram of the preparation of GAs and mechanism of hydroplastic foaming method^[29]; Schematic diagram of the ice crystal template method and SEM images of porous network structures (c) and show the nucleation and anisotropy growth of ice grains (d)^[32]

空气氛围下便可直接打印, 制备出具有丰富的分层孔隙和高导电性的 GAs, 同时在 SCs 中表现出优异的比电容和循环性能。Yao 等^[37]报道了一种表面功能化的 3D 打印 GA 策略 (SF-3D GA), 如图 4 所示, 通过对 3D GA 的电化学氧化和再还原, 获得了高面积比电容的独立碳电极, 得益于 3D 打印电极开放的结构, 表面官能团实现了良好覆

盖, 并使这些表面官能团的离子可及性得到提升。Chen 等^[38]近期报道了一种通过调节官能团和交联剂优化水性 GO 油墨流变性能, 进而打印出高精度 (70 μm) 和高弯曲韧性 GA 的简单策略, 并应用在柔性电子器件领域。

GA 制备方法发展至今, 基于自组装策略的液相还原法因低成本和可修饰性强等优势仍为首选, 但 GA 内部由石墨烯片层随机交联构成, 难以获得优异的力学性能。此外, 水热过程限制着 GA 与更多材料有效复合, 因此设计合适的液相溶剂和还原体系成为制备高性能 GA 及其复合物的关键。模板法能够实现有序的内部结构和孔隙, 近期发展的冷冻模板法和气泡模板法具有宏量制备的潜力, 但 GA 的内部结构对模板的单体粒径和分散均匀性要求更高; 3D 打印能够高度设计 GA 电极材料的宏观结构, 使其外形多样化, 进而应用于各种应用场景。微观形貌和宏观结构的可控设计为高电子传导和质量传输的 GA 电极材料提供可能, 而微观形貌依赖于 GO 前体墨水的组成、成分和流变性能等。因此, 欲打印更先进结构的 GA, 需在前体墨水配制环节进行深入研究。不仅

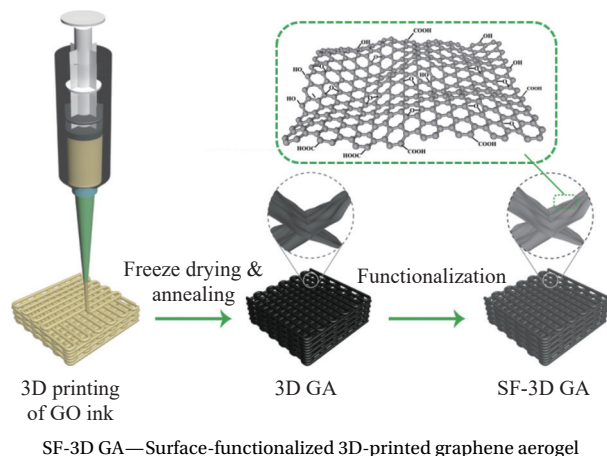


图4 3D 打印 GA 示意图^[37]

Fig. 4 Schematic diagram of 3D printing of GA^[37]

于此，上述方法的联合使用或许更利于设计结构与性能更先进的 GA 复合材料，实现优异物化性能 GA 的制备。

3 石墨烯气凝胶储能应用

负极材料是影响 MIBs 和 SCs 器件性能的关键因素，其本征电导率、孔隙结构、形貌特征、理论容量等对器件的实际容量表现、循环寿命、储能效率及其他储能性能能够产生决定性的作用。对于 MIBs，多种高理论容量的负极普遍存在电导率低和体积膨胀等问题；且 SCs 的性能与电极材

料的比表面积、导电性和孔隙率等息息相关。GA 独特的结构特征赋予其高电导率、大比表面积、高孔隙率、易修饰和纳米分层孔隙等优异特性，凭借这些优势，GA 复合材料逐渐在 MIBs 负极和 SCs 负极领域受到更多关注。

3.1 储能机制

当前的电化学储能器件种类繁多，有 MIBs、SCs 及混合电容器等，从储能机制可以分为 3 种：嵌入/脱嵌机制、吸附/脱附机制和混合机制，如图 5 所示。

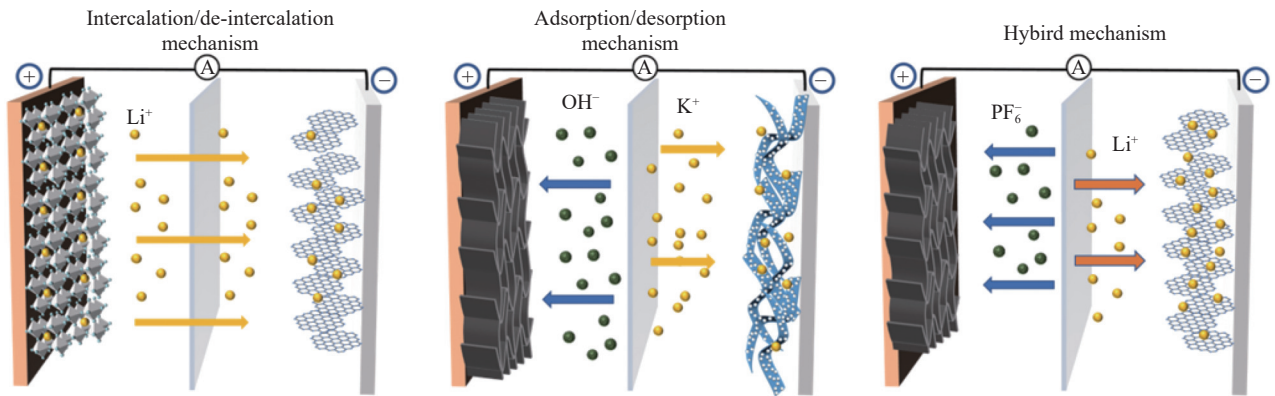


图 5 3 种储能机制示意图 (充电过程)
Fig. 5 Schematic diagram of three energy storage mechanisms (Charging process)

3.1.1 嵌入/脱嵌机制

嵌入/脱嵌机制指电池工作时，在电极电势作用下，电解质嵌入到电极材料主体晶格和脱嵌后进入电解液的过程^[39]，例如锂离子电池 (Lithium ion batteries, LIBs) 和钠离子电池 (Sodium ion batteries, SIBs) 等。由于传输离子需要向电极材料内部体相的嵌入，因此这类电池对电极材料主体晶格的结构骨架稳定性提出更高要求。为保证离子的快速传输，嵌入材料的体相内应具有丰富的传输通道和活性位点，多数情况下，二维和三维的传输通道更有利于离子的快速传输。

3.1.2 吸附/脱附机制

吸附/脱附机制存在于绝大多数电化学储能器件，但作为主要能量储存机制多发生在双电层电容器中。当对其两个电极上施加电场后，电解液中的阴阳离子会分别向正、负两极移动，从而在这个体系的电极/溶液界面上形成双电层。这种在外加电场的作用下使离子被动迁移到电极/溶解界面的机制即为吸附/脱附机制^[40]。以该机制为主的储能器件一般具有高功率密度、长循环寿命和高充放电速率等优点，一方面得益于不需要进行电

解质在电极材料内扩散的过程；另一方面则是电极高比表面积和丰富纳米孔道所带来的优势。

3.1.3 混合机制

混合机制主要存在于金属离子 (Li⁺、Na⁺、K⁺、Zn²⁺、Mg²⁺等) 混合电容器中，此类电化学储能器件具有高能量密度和高功率密度的优势，成为满足未来多用途储能设备的重要器件^[41-43]。最常见的是电解质消耗机制，这种储能机制通常发生在电池型负极和电容型正极构成的混合电容器中，以锂离子电容器 (Lithium-ion capacitors, LICs) 为例，在充电时，Li⁺向负极移动，并嵌入材料的层间或晶格中，发生还原反应，同时，电解质中的阴离子向正极移动，吸附在正极材料表面，发生非法拉第过程，等同于 SCs 的正极；放电时相反^[44]。该机制同时包括两种工作过程，因而被称为混合机制。

3.2 锂离子电池负极

为弥补当前 LIBs 商用石墨负极比容量不足的短板，多种高比容量材料被开发用于 LIBs 负极，例如金属氧化物 (Metal oxides, MOs) 和 Si 等，但是导电性差、颗粒团聚和膨胀粉碎的问题严重阻

碍这类高比容量材料的应用。加入 GA 基体，可有效防止这一现象的加剧，通过多孔结构或三明治结构承载 MOs 和 Si 等材料，增加电子传输路径和缓释体积膨胀，同时提供结构稳定的储能空间，保证 MOs 和 Si 等发挥储能优势。

3.2.1 MOs-GA 负极

基于转换反应机制，MOs 具有较高的理论容量，因而在电化学储能领域具有广泛的应用前景，然而其不可忽略的体积膨胀往往导致循环性能差、

工作寿命短和容量的快速衰减等，使 MOs 材料无法保持理想的理论容量。GA 比表面积大、导电性好且具有三维互联的多孔结构，作为复合材料基体不仅能够提供快速的电子传输路径，而且能够缓解 MOs 的体积膨胀，进一步提高材料的储存性能和循环寿命。下面将主要概述用于 LIBs 的不同种类 (Fe_3O_4 、 MnO_x 、 SnO_2 、 MoO_2 和 TiO_2 等) 和多种纳米结构 (纳米线、纳米颗粒、纳米簇、纳米花和纳米棒等) 的 MOs-GA 负极 (表 1)^[45-52]。

表 1 锂离子电池 (LIBs) 用金属氧化物 (MOs)-GA 复合负极的 MOs 种类、形貌和储能性能

Table 1 MOs species, morphology and energy storage performance of metal oxides (MOs)-GA composite anode materials for lithiumion batteries (LIBs)

Anode	MOs	Nanomorphology	Specific capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Current density/(A·g ⁻¹)	Ref.
Fe ₃ O ₄ NWs/GA	Fe ₃ O ₄	Nanowires	557	2	[45]
Fe ₃ O ₄ /GAs		Nanoclusters	522.8	1	[46]
Fe ₃ O ₄ /GA		Nanoflowers	797	0.2	[47]
TiO ₂ /GA	TiO ₂	Nanoflowers	663.2	0.1	[48]
GASO	SnO ₂	Nanoparticles	1 032	0.1	[49]
SnO ₂ NRs/GA		Nanorods	1 005	0.1	[50]
MO/MS/SGA	MoO ₂	Nanoparticles	533	0.5	[51]
Co ₃ O ₄ @GA	Co ₃ O ₄	Nanosquares	850	0.1	[52]

Notes: GASO—Graphene aerogel/SnO₂; MO/MS/SGA—MoO₂/MoS₂/S-doped graphene aerogel; NWs—Nanowires; NRs—Nanorods.

Fe_3O_4 资源丰富、成本低且理论容量高，在负极领域被广泛研究。Wang 等^[45]利用水热自组合法制备出超长 Fe_3O_4 纳米线复合 GA 材料 (Fe_3O_4 NWs/GA) 应用于 LIBs 负极，与其他纳米结构相比，纳米线结构在锂嵌入/脱嵌过程中可以适应较大的体积变化而不发生粉碎，并且具有较短的锂离子嵌入距离，表现出良好的倍率性能和循环性能。在其另一项工作中，Wang 等^[53]通过简单的一步液相沉淀法使纳米 Fe_3O_4 颗粒复合 GA，制备出 Fe_3O_4 /GA 复合负极材料，得益于石墨烯纳米片三维相互连接和纳米颗粒嵌入其中的独特结构， Fe_3O_4 /GA 负极表现高容量储锂性能。对于颗粒状 Fe_3O_4 的制备，Zhou 等^[46]采用一种简单水热合成的方法，制备出直径在 200~500 nm 之间的 Fe_3O_4 团簇微球颗粒复合 GA，相较于纯 Fe_3O_4 容量高出一倍，即使在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 500 次也保持有 $522.8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

锰氧化物具有较高的理论容量、较低的电化学电位 (vs Li/Li⁺)、低毒性和低成本等特点而被广泛地应用于电池型电极材料的研究。Ma 等^[54]报道了一种通过局部纳米颗粒诱导蚀刻策略合成的具有分级孔结构和低膨胀的 MnO/多孔 GA 杂化物，

如图 6(a)~6(d) 所示。石墨烯片上纳米尺寸孔的存在促进电解质渗透和缩短锂离子的扩散距离，导致了高可逆容量、倍率能力和循环稳定性， $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 300 次表现出高达 $979.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆储锂容量， $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 表现出 $493.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的优异倍率能力。Pan 等^[55]报道了一种通用的非原位水热组策略，通过水热法制备零维纳米 Mn_3O_4 立方体并分散在四氢呋喃溶液中，而后放入 GA，通过表面能和热力学驱动， Mn_3O_4 驻留在 GA 的结构中。超临界干燥后的 Mn_3O_4 /GA 表现出突出的能量密度。近期 Liu 等^[56]使用浸渍法将 GA 浸润在 MnO 胶体溶液中得到碳包覆量子点 MnO/GA 负极，极小尺寸的 MnO 均匀分布在石墨烯片表面，最大程度使 GA 的宏观结构和性能得到保留。

Cheng 等^[48]借助奥斯特瓦尔德成熟机制，采用无模板法原位制备介孔多肉状 TiO_2 /GA 复合材料。多肉状 TiO_2 亚微米花原位生长在 GA 表面，还呈现出独特的介孔结构。在 TiO_2 独特结构和 GA 的三维连续结构的协同作用下， TiO_2 /GA 具有较高的容量、良好的倍率性能和较长的循环稳定性。即使在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流速率下循环 4 000 次，也可获得 $215.5\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量。Wang 等^[50]

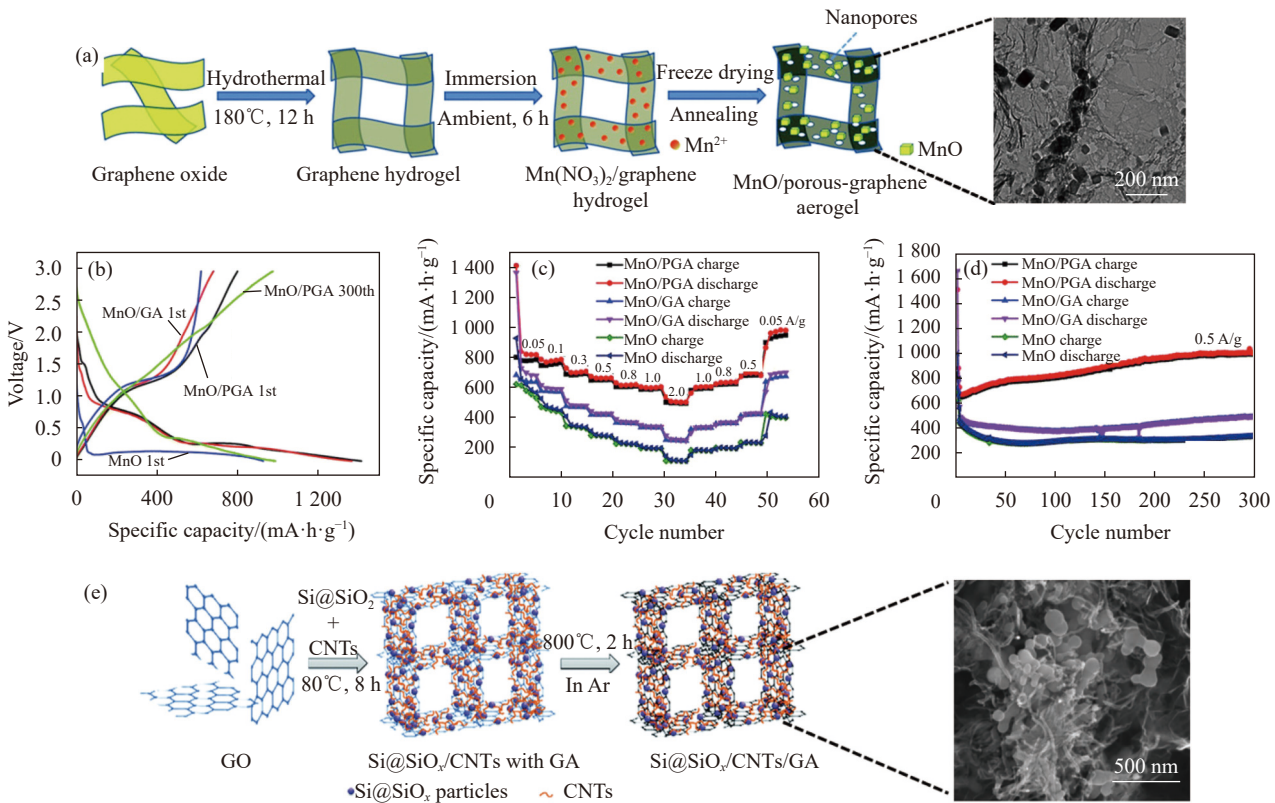


图6 MnO/多孔石墨烯气凝胶 (PGA) 制备示意图 (a)、恒流充放电测试 (b)、倍率性能 (c)、循环性能 (d)^[54]；
(e) Si@SiO_x/碳纳米管 (CNTs)/GA 制备示意图^[61]

Fig. 6 Schematic diagram of preparation (a), GCD curves (b), rate performance (c) and cycling performance (d) of MnO/porous-graphene aerogel (PGA)^[54]; (e) Schematic diagram of Si@SiO_x/carbon nanotubes (CNTs)/GA preparation^[61]

报道了一种简单的还原诱导自组装方法，制备出独特的三维互联石墨烯纳米片与一维超细 SnO₂ 纳米棒 (NRs) 锚定的复合结构，并对 Li⁺和 Na⁺表现出良好的电化学存储性能，当用作 LIBs 负极材料时，SnO₂ NRs/GA 在电流密度为 0.1 A·g⁻¹ 的情况下循环 50 次，具有 869 mA·h·g⁻¹ 的高可逆比容量，即使在 2 A·g⁻¹ 下，比容量可以保持 458 mA·h·g⁻¹。Zhang 等^[51] 制备出一种核壳结构的 MoO₂@少层 MoS₂ 纳米粒子，利用三维 S 掺杂 GA 作为柔性基体缓解 Mo 基粒子的团聚和体积变化，来提供更多的活性位点，另外，S 掺杂的 GA 作为导电网络和独立电极，无须粘结剂和集流体，避免了工作过程中集流体和电极材料的分离，使材料的导电性得到进一步提高，基于以上优势，该电极材料在 0.5 A·g⁻¹ 下循环 350 次保留了 533 mA·h·g⁻¹ 的高比容量。

3.2.2 Si-GA 负极

硅单质具有储量丰富、易获取、成本低和理论容量高 (>4 000 mA·h·g⁻¹) 等优点成为最有吸引力的候选材料之一^[57]。如果能够取代石墨负极，仅

对于 LIBs 来说，其能量密度将会提高 40% 左右，具有很大的应用前景，然而硅基负极在循环过程中产生巨大的体积膨胀 (~400%)，严重影响电池的使用可靠性和寿命。Chang 等^[58] 利用 3D GA 骨架和石墨烯包覆硅纳米颗粒 (Si NPs)，使用聚二烯丙基二甲基氯化铵 (Polydimethyl diallyl ammonium chloride, PDDA) 修饰 Si NPs 表面使其带负电，通过静电自组装和水热法制备 PDDA-Si NPs@rGO1/rGO2 气凝胶作 LIBs 负极，显著提升循环性能和倍率性能。Yang 等^[59] 提出一种环保且低成本的制备策略，以回收的石墨阳极为原料改性制备出分布均匀的 Si/GA 负极，并获得良好的储能性能，这为废弃石墨阳极再利用，开发低成本和高性能 GA 复合电极材料提供了新的策略。

为深入了解 Si 的体积变化和低循环性问题，Aghajamali 等^[60] 将功能化后的纳米 Si-COOH 与 GA 复合，并对 Si 的不同尺寸和热处理条件进行了探讨，在较大的尺寸 (~15 nm) 下，Si/GA 复合材料具有较高的初始容量，但保持率差，而尺寸最小的 Si/GA (3 nm) 却几乎没有容量；此外，通

过 600℃ 退火除去 —COOH 基团后，原本最差的 Si/GA (3 nm) 却表现出最优异的循环稳定性和容量保有率，500 次循环后容量保持在 90% 以上。Bai 等^[61] 以 GA 为结构主体，碳纳米管 (CNT) 为结构增强剂，合成出一种自支撑 Si@SiO_x/CNTs/GA 负极，并讨论了 Si@SiO_x 含量对整个电极储能性能的影响，如图 6(e) 所示，GA 主体为 Si@SiO_x 提供吸附位点并提供足够的空间缓解 Si 的体积膨胀，同时保证优良的离子扩散和电子传输动力学。

3.3 钠离子电池负极

由于锂矿资源的稀少，近年来 LIBs 的成本不断上涨，研究者开始将目光投向新型低成本电池的研发，丰富的钠资源储量所具有的经济效益引发了学者对钠电池的热情研究，由于 SIBs 在工作特征上与 LIBs 类似，因此 SIBs 已被视为最具前景的 LIBs 替代技术之一^[62-64]。但是大的 Na⁺半径 (0.204 nm) 对 SIBs 电极材料的结构提出了更高的要求，Na⁺的嵌入/脱出易使活性材料膨胀粉碎，导致材料失活和缓慢的离子传输。GA 内部具有快速的电子和离子传递路径，且孔道丰富可调^[65]，作为活性材料的负载宿主能够有效缓解和避免活

性材料的体积变化，在 SIBs 负极领域具有较大的应用潜力。本节将叙述金属氧/硫化物复合 GA 及掺杂改性等策略对 SIBs 储钠性能的影响。

3.3.1 金属氧/硫化物-GA 复合负极

Zhou 等^[66] 报道了一种用于 SIBs 的新型负极，如图 7(a)~7(c) 所示，通过纳米 Sb₂O₃ 片在 GA 中的密集填充合成 rGO@Sb₂O₃，在 5.0 A·g⁻¹ 电流密度下，也具有 356.8 mA·h·g⁻¹ 的高倍率容量。Lakshmi 等^[67] 报道了一种由 CNT 网络连接 GA 包裹 Sb₂O₃ 的 SIBs 高效负极材料，在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下循环 100 次，具有 360 mA·h·g⁻¹ 稳定的比容量。Guo 等^[68] 通过可控自组装过程及热诱导硫化处理，使密集的纳米 SnS₂ 板被垂直固定在 GA 上，这种三维分层材料 SnS₂@GA 克服了传统石墨烯复合材料中硫化物的聚集，使材料的力学性能和电荷传输动力得到增强。在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下具有 690 mA·h·g⁻¹ 的高可逆容量，优越的倍率性能和长循环寿命 (4 A·g⁻¹ 下 492 mA·h·g⁻¹，1 000 次循环容量保留 83%)。Zhan 等^[69] 设计并制备出一种封装在多孔 GA 内的氮掺杂碳包覆 Sb₂S₃ 同轴纳米管 (Sb₂S₃@N-C/rGO)，如图 7(d) 所示，

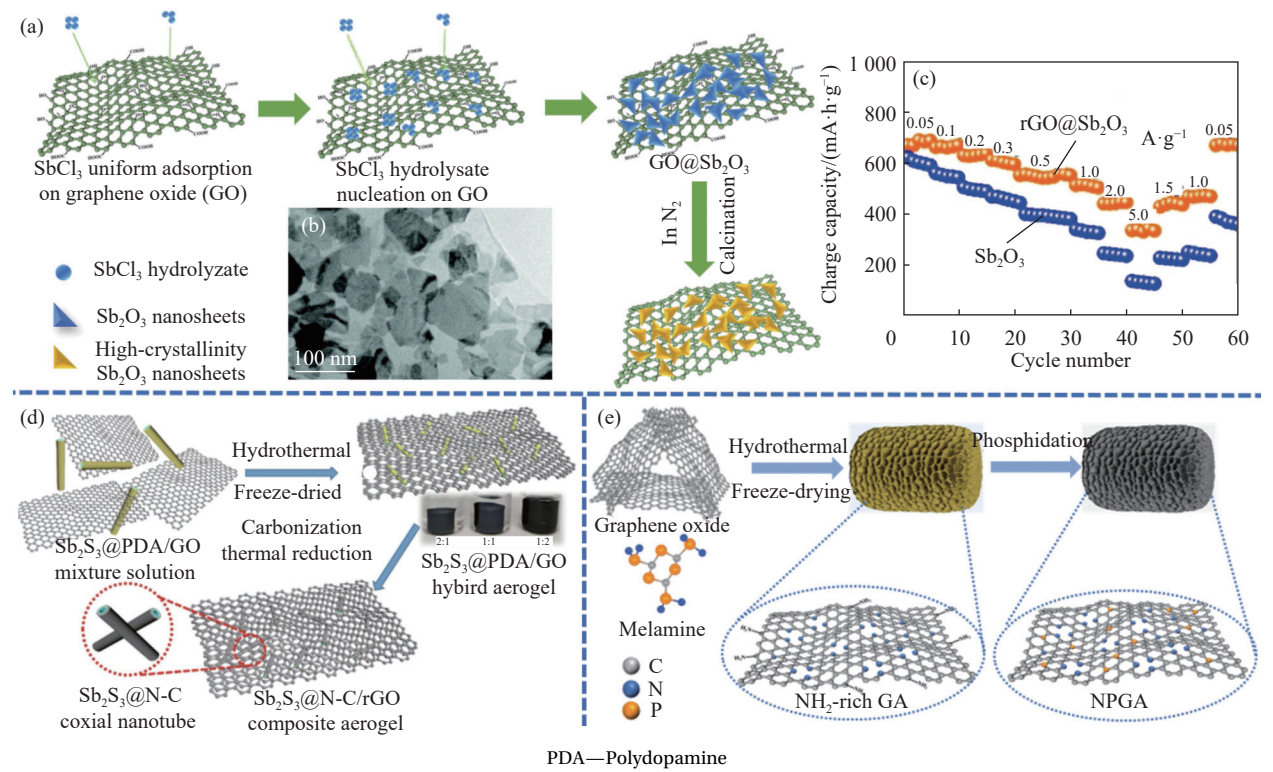


图 7 rGO@Sb₂O₃ 制备流程示意图 (a)、形貌 (b) 和储钠倍率性能 (c)^[66]; (d) Sb₂S₃@N-C/rGO 制备流程示意图^[69]; (e) N、P 双掺杂 GA (NPGA) 制备流程示意图^[74]

Fig. 7 Schematic illustration of the preparation procedure (a), microtopography (b) and sodium storage rate performance (c) of rGO@Sb₂O₃^[66]; (d) Schematic illustration of the preparation of Sb₂S₃@N-C/rGO^[69]; (e) Schematic illustration of the preparation of N, P co-doping GA (NPGA)^[74]

不仅引入了氮元素，还能够协助 GA 的还原交联， $\text{Sb}_2\text{S}_3@\text{N-C/rGO}$ 复合气凝胶展现出良好的循环能力和倍率性能，构建的全 SIBs 具有 $189\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度。Lim 等^[70] 采用第一性原理方法和动态现场原位表征技术研究了嵌在 GA 基体中，具有优良反应动力学和速率性能的 NiCo_2S_4 ，以阐明其钠化动力学和氧化还原机制，表明赝电容能够提供快速反应动力学和高度可逆的循环性，研究具有转换反应和快速赝电容钠化动力学等优异特性的材料，为开发具有高比容量和快速响应的 SIBs 负极提供了一条重要策略。

3.3.2 元素掺杂 GA 复合负极

氮、磷和硫掺杂已被证实能够在石墨烯材料中引入缺陷，并增大层间间距，提供更加快速的离子传输通道^[71-72]。Zhao 等^[73] 利用碳材料中存在的结晶度差异，通过空气辅助低温燃烧对碳材料低结晶度区域选择性刻蚀，制备出孔道丰富的氧氮共掺杂弹性多孔 GA (ON/HG)，作为 SIBs 无粘结剂负极，ON/HG 表现出优异的存储能力 ($0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下 $446\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、长循环寿命 ($5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下 2 000 次循环容量保持 81%) 和高倍率性能 (在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下保持 $89\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。Li 等^[74] 提出一种用于 SIBs 的 N、P 双掺杂 GA (NPGA) 的制备策略，如图 7(e) 所示，通过对富 NH_2 的 GA 前驱体低温磷化，得到具有高储钠容量且稳定循环的 NPGA，

提供了一条高性能 SIBs 负极的简便制备方法。Fan 等^[75] 提出通过向 SnO_2/GO 混合溶液中加入硫脲，对 GO 进行 N、S 双掺杂的同时硫化 SnO_2 得到 $\text{SnS}_2@\text{NSGA}$ ，S 的掺杂使 GA 处于富电子态，引起 NSGA 和 SnS_2 之间更强的耦合极化，从而保证了 $\text{SnS}_2@\text{NSGA}$ 材料更加稳定的内部结构，表现出良好的循环稳定性和高可逆容量。Wang 等^[76] 同样以富 NH_2 的 rGO 为前驱体，对负载的 Fe_2O_3 进行磷化，制备出 3D 的 N、P 共掺杂石墨烯复合 FeP 纳米点 (FeP/NPG)，同时 N、P 的掺杂使更多的 Na^+ 能够快速插入/脱出，从而令 FeP/NPG 具有优异的倍率性能。

3.4 超级电容器

由于具有功率高、循环稳定性好、使用寿命长、成本低和安全性好等优点，SCs 已成功地应用在各种电子设备中。GA 作为石墨烯在三维空间上的重新交联衍生物，具有相互连通的孔隙，有效缓解石墨烯片层的堆叠团聚，同时为导电粒子在电极中的自由扩散提供 3D 通道。更大的比表面积、更高的电导率、高度互联的多孔结构、良好的传质效率及自支撑特点使 GA 本身及其复合材料在提升 SCs 能量存储和转换方面具有广泛的应用前景^[77]。目前已有多种 GA 复合材料成为 SCs 的可靠电极，如生物质材料-GA、共价有机框架-GA、导电聚合物-GA 及金属氧化物-GA 等，如表 2^[78-86] 所示。

表 2 超级电容器 (SCs) 用 GA 复合材料性能表现
Table 2 Energy storage performance of GA composite materials for supercapacitors (SCs)

Electrode material	Specific capacity	Cycle performance	Ref.
All SCs Bio-AC/rGO/CNF// MnO_2 /Bio-AC/rGO/CNF	$812\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$	99% capacitance retention after 5 000 cycles	[78]
ETAC/CNF/rGO	$556\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$	97.5% capacitance retention after 10 000 cycles	[79]
TpDq-COF/rGO	$269\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$	96% capacitance retention after 5 000 cycles	[80]
DAAQ-COFs/GA	$378\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$	88.9% capacitance retention after 20 000 cycles	[81]
v-COF-GAs	$289\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$	92% capacitance retention after 20 000 cycles	[82]
All SCs PPys-CNTs@3D//GA MnO_2 @CNTs@3D GA	$950\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$	84.6% capacitance retention after 2 000 cycles	[83]
PANI/rGO	$808\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$	73% capacitance retention after 1 000 cycles	[84]
GA- Fe_2O_3	$200\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$	72.3% capacitance retention after 5 000 cycles	[85]
MnO_2 /GA	$275\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$	100% capacitance retention after 5 000 cycles	[86]

Notes: Bio-AC—Biomass active carbon; CNF—Cellulose nanofiber; ETAC—Eucommia wood tar-based activated carbon; TpDq—1, 3, 5-triformylphloroglucinol diaminoanthraquinone; COF—Covalent organic frameworks; DAAQ—2, 6-diaminoanthraquinone; PPY—Polypyrroles; PANI—Polyaniline.

3.4.1 生物碳质材料-GA

通过各种生物质聚合物复合石墨烯制备杂化气凝胶是改进高倍率 SCs 电极的常用方法。纤维素作为一种天然高分子聚合物因具有大的长径比、大的比表面积、丰富的孔隙率和较强的力学性能使其成为一种极具潜力的 SCs 电极材料。Chen 等^[78]

以玉米芯和硬木纸浆为原料分别制备出活性炭颗粒 (Biomass active carbon, Bio-AC) 和纤维素纳米纤维 (Cellulose nanofiber, CNF)，以 rGO 为骨架，通过化学还原自组装法一步合成具有多层孔结构和高度互联网络的 Bio-AC/rGO/CNF 复合气凝胶，CNF 的存在有效地抑制了 GA 的堆叠，提高了 Bio-

AC 颗粒的分散性, 另外, 丰富的大孔径有利于电解质与电极材料的接触和渗透, 因此 Bio-AC/rGO/CNF 气凝胶材料的导电性大大提高, GCD 测试显示该材料在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下具有 $1\,625 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高面积电容。Liao 等^[79]将两步活化杜仲木焦油基活性炭 (ETAC)、CNF 和 rGO 在温和条件下组装成复合气凝胶材料 ETAC/CNF/rGO, $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下表现出 $556 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的优异比容量。分析表明, ETAC 掺杂显著提高气凝胶的整体比表面积 ($2\,187 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 而从杜仲木中提取的 CNF 被用于增强 GA 的力学性能 (317 kPa)。另外, 高含量的 ETAC (质量比 67%) 复合气凝胶具有高效的 MnO_x 沉积能力 ($1\,540 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 组装成非对称 SCs (CA/ MnO_x 正极) 具有超高的比电容 ($105 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) 和显著的循环稳定性 (10 000 次循环后容量保持 97.5%)。

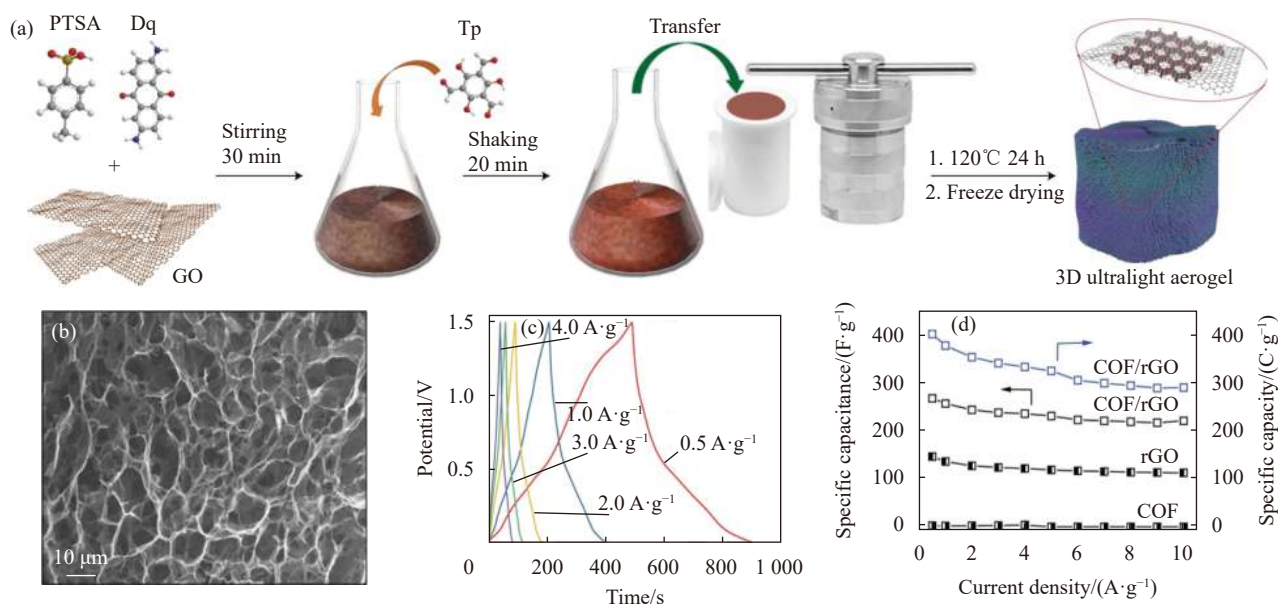
3.4.2 共价有机框架-GA

具备分级内部孔隙的 GA 基复合电极材料已展现出显著的结构优势和储能性能, 但做到同时对分级结构材料的微观和宏观构造的合理调控仍是一个重大挑战。共价有机框架 (Covalent organic frameworks, COFs) 作为一种新型的多孔有机聚合物, 因其具有孔隙率可调、结构有序、比表面积大及具有 π 共轭结构和多功能等特性而在电化学储能领域极具应用前景。Li 等^[80]通过水热法将有机物 1,3,5-三甲酰间苯三酚 (1,3,5-triformylphloro-

glucinol, Tp) 和二氨基蒽醌 (Diaminoanthraquinone, Dq) 反应合成 TpDq-COF, 而后与 rGO 溶液混合水热, 冷冻干燥后得到 TpDq-COF/rGO 气凝胶, 实现 COFs/GA 材料的宏观制备并探索了其在吸附和 SCs 储能领域的应用, 该材料在有机溶液中表现出优异的吸附能力 ($>200 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), 作为 SCs 活性电极材料, 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下具有 $269 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电容, 循环次数高达 5 000 次, 如图 8 所示。An 等^[81]使用溶剂热法合成 2,6-二氨基蒽醌 COFs (DAAQ-COFs), 再通过静电自组装法制备分层多孔 DAAQ-COFs/GA 电极, 形成的三维分层多孔在实现高效储能方面展现出显著的结构优势: COFs 的微孔与电解质的充分接触显著提高双电层电容, 中孔的存在促进离子向氧化还原活性位点的扩散, 及大孔隙作为临时的缓冲层, 使电解质离子进入石墨烯内层的传输距离最小化。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下表现出 $378 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。

3.4.3 导电聚合物-GA

导电聚合物是一类含有共轭结构的有机高分子材料, 因此具有优异的电学特性。在这类高分子材料中, 主链结构通常呈现出完全平面化的特点, 构成主链骨架的相邻原子的 π 电子轨道彼此相互交叠, 最终形成离域化的 π 通道, 为电荷载流子的传输提供导电通路。其中, 聚吡咯 (Polypyrrole, PPy) 是一种易获取、成本低且电导



PTSA—p-toluenesulfonic acid; Tp—1,3,5-triformylphloroglucinol; Dq—diaminoanthraquinone

图8 TpDq-共价有机框架 (COF)/rGO 气凝胶制备流程图 (a)、SEM 形貌 (b)、充放电曲线 (c)、电流密度-比容量关系图 (d)^[80]

Fig. 8 Schematic diagram of preparation (a), SEM image (b), charge-discharge curves (c), current density-specific capacity (d) of TpDq-covalent organic frameworks (COF)/rGO aerogel^[80]

率优异的导电高分子，常被用来提升主体材料的导电性和比容量^[82]。

Pan 等^[83]通过原位化学聚合法制备出 CNTs@3D GA 负载 PPys，并与 MnO₂@CNTs@3D GA 正极组合全固态 SCs，具有高体积比容量 (8.56 F·cm⁻³)、高体积能量密度 (3.5 mW·h·cm⁻³) 和循环稳定性 (20 000 次循环后容量保持率为~84.6%)。Zhang 等^[87]采用脉冲电聚合法合成聚吡咯/氧化石墨烯@石墨烯气凝胶 (PGO@GA)，如图 9 所示，PPys 在 GA 上具有更稳定的结构排列，同时 GO 固定在 PPys 链之间增强电子传输性能，通过巧妙地结构设计，PGO@GA 具有更优异的比容量、更低的阻值、更高的倍率性能及容量保留率。Wu 等^[84]采用溶液辅助两步自组装策略制备聚苯胺/rGO 三维多孔复合气凝胶 (PANI/rGOA)，将 N-甲基-2-吡咯烷酮分散的 PANI 溶液与 GO 溶液混合实现 PANI 与 GO 的自组装，而后再将抗坏血酸与混合溶液共同水热实现二次自组装，由于分散均匀的微观结构，PANI/rGOA 在 53.33 A·g⁻¹ 的电流密度下，显示出 808 F·g⁻¹ 的高比电容。此外，逢其涵等^[88]近期报道一种 CoNi-MOF/PPys/GA 三元复合气凝胶材料，通过 PPys 的共轭长链在石墨烯片和 MOF 间形成快速的电荷传输路径，有效提高整体材料的电导率和倍率特性。由以上可知，设计独特的材料结构和复合高导电分子，利用多级孔隙和 GA 与导电分子的协同效应，是充分发挥 GA 材料在 SCs

中储能潜力的可行策略。

3.4.4 金属氧化物-GA

通过在电极表面发生氧化还原反应产生法拉第赝电容，金属氧化物作为活性物质逐渐成为进一步提升 SCs 储能容量的潜力材料。Guo 等^[85]通过原位组装生长制备出 GA-Fe₂O₃ 材料，组装为非对称 SCs，Fe₂O₃ 的存在使 GA-Fe₂O₃ 电极在充放电时发生了氧化还原反应和赝电容储能行为，从而增强了复合电极及器件的比容量。Ma 等^[86]设计出一种简便、经济和可控的 3D 打印法制备分层多孔 GA，再通过水热法在 GA 的交联结构中原位生长 MnO₂ 纳米片制得 MnO₂/GA 复合电极，令 SCs 的能量密度得到显著的提升。

3.5 锂离子电容器

LICs 作为一种新型非对称电容器，其在结构组成上结合了 LIBs 和 SCs，因此 LICs 具有兼备两者优点的潜力^[89]。LICs 的负极材料多由 LIBs 延续得来，最常见的如单金属氧化物和双金属氧化物等。然而在高电流密度下，这类材料的嵌锂/脱嵌的速率和循环寿命成为制约 LICs 性能的主要因素，导致 LICs 无法同时发挥高能量密度和功率密度^[90-92]。GA 作为宿主材料，能够防止 MOs 的聚集，使它们的倍率性能得到明显的改善，并获得高能量密度和功率密度的 LICs。

3.5.1 单金属氧化物-GA

TiO₂ 具有较高的倍率性能、良好的化学稳定

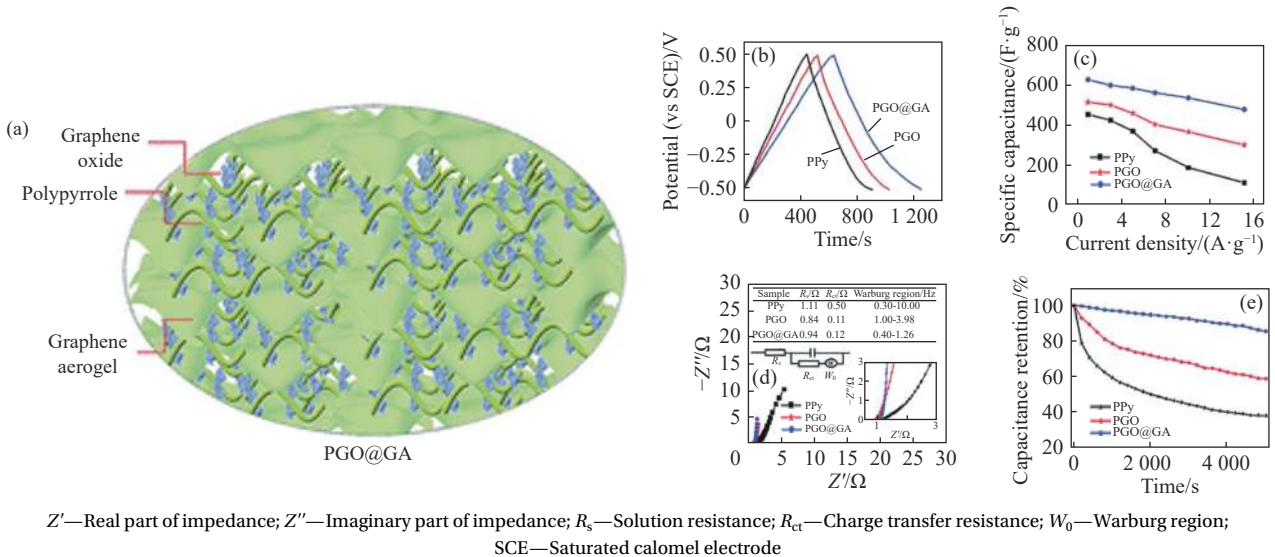


图9 聚吡咯/氧化石墨烯 (PGO)@GA 的结构示意图 (a)、充放电曲线 (b)、倍率性能 (c)、EIS 阻抗测试 (d)、循环性能 (e)^[87]

Fig. 9 Schematic diagram of structure (a), charge-discharge curves (b), rate performance (c), EIS curves (d), cycling performance (e) of polypyrrole/graphene oxide (PGO)@GA^[87]

性和可用性，但聚集效应严重阻碍 LICs 中锂离子扩散，GA 具有丰富的孔隙、高的理论比表面积和导电性，被选为制备优异倍率性能的三维支撑材料。Yang 等^[93]将纳米 TiO₂@多孔碳纳米纤维-rGO 的三维分级气凝胶作为 LICs 的高性能负极，内部的三维网络和丰富的微/中/大孔显著提升储锂容量和电子传输速率。Zhu 等^[94]制备 TiO_{2-x}/GA 作为 LICs 负极，研究了含氧空位的 TiO_{2-x}/GA 复合材料的性能(图 10(a)~10(c))，得益于氧空位和石墨烯导电网络协同产生的高电导率、增强的扩散动力学和快速的电子/离子传输途径，TiO_{2-x}/GA 具有良好的倍率性能和循环性能，与微孔碳正极组成的 LICs 在 0.2 A·g⁻¹ 时表现出 166.4 W·h·kg⁻¹ 的高能量密度。Nb₂O₅ 由于赝电容反应机制有望提升 LICs 负极的倍率和循环性能^[58]，Li 等^[95]合成一种轻质无需粘接剂的 T-Nb₂O₅/GA 负极，其中 Nb₂O₅ 以直径为 10~40 nm 均匀生长在 GA 上，形成离子扩散长度短、电解液浸入速度快的三维多孔网络，与多孔活性石墨烯泡沫组装的 LICs 循环 3 000 圈仍具有 89% 的容量保持率。Yang 等^[96]以简明的溶胶-凝胶法令纳米 MnO 晶体直接生长在 rGO 上形成分层的 MnO/GA 负极，与磷酸铁锂正极组装的 LICs 表现出 3 600 W·kg⁻¹ 的最高功率密度和 93 W·h·kg⁻¹ 的最大能量密度。Lin 等^[97]报道了一种在 GA 上均匀沉积 MnO₂ 的策略，实现了 29.1 mA·h·cm⁻³ 和 20.2 W·h·L⁻¹ 的体积比能量，为开发高体积能量密度储能器件提供了指导。

3.5.2 双金属氧化物-GA

与单一的金属氧化物相比，双金属氧化物内的电子传递具有相对较低的活化能从而表现出优异的电化学性能，有利于 LICs 更高的能量密度。Yao 等^[98]采用水热诱导自组装将碳包覆的 ZnFe₂O₄ 纳米球封装在三维氮掺杂 GA 中，用于储锂负极 (ZnFe₂O₄@C/N-G)，在 0.1 A·g⁻¹ 下，初始储锂容量达 1 176 mA·h·g⁻¹。Zhang 等^[99]通过复合 Li₃VO₄ 改善 GA 结构，制备了一种致密的 Li₃VO₄/GA 负极，如图 10(d)、图 10(e) 所示。Li₃VO₄ 支撑在 GA 结构中，缓解了 GA 常压干燥所带来的高致密度影响，同时具有更快的嵌入动力学，该负极材料在 8 A·g⁻¹ 下循环 5 000 次仍然保持 85% 的容量，甚至在 16 A·g⁻¹ 下也能保持 63.3 mA·h·cm⁻³ 的体积比容量。Jiang 等^[100]将草酸铌与 GA 复合，通过水热反应和锂化处理得到双金属 LiNbO₃ 纳米颗粒复合拱形 3D GA，丰富的孔结构和高比表面积使 Nb⁵⁺ 与电解质的充分接触，确保 Li⁺ 的快速插入与脱出，与 CNT 组装的 LICs 具有 148 W·h·kg⁻¹ 的能量密度和 10 kW·kg⁻¹ 的功率密度，循环 7 000 次仍保留 82% 的比容量。Sajjad 等^[101]设计一种三维纳米 CuCo₂O₄ 粒子/rGO 气凝胶，放电比容量达 1 285 mA·h·g⁻¹，与 AC 组装的 CuCo₂O₄/rGO//AC LICs 在 8 kW·kg⁻¹ 功率密度下表现出 272 W·h·kg⁻¹ 的能量密度。

3.5.3 碳/硫化物-GA

除过 MOS-GA 负极，金属碳/硫化物复合 GA 同样具有优异的储能潜力。TiC 具有优良的化学

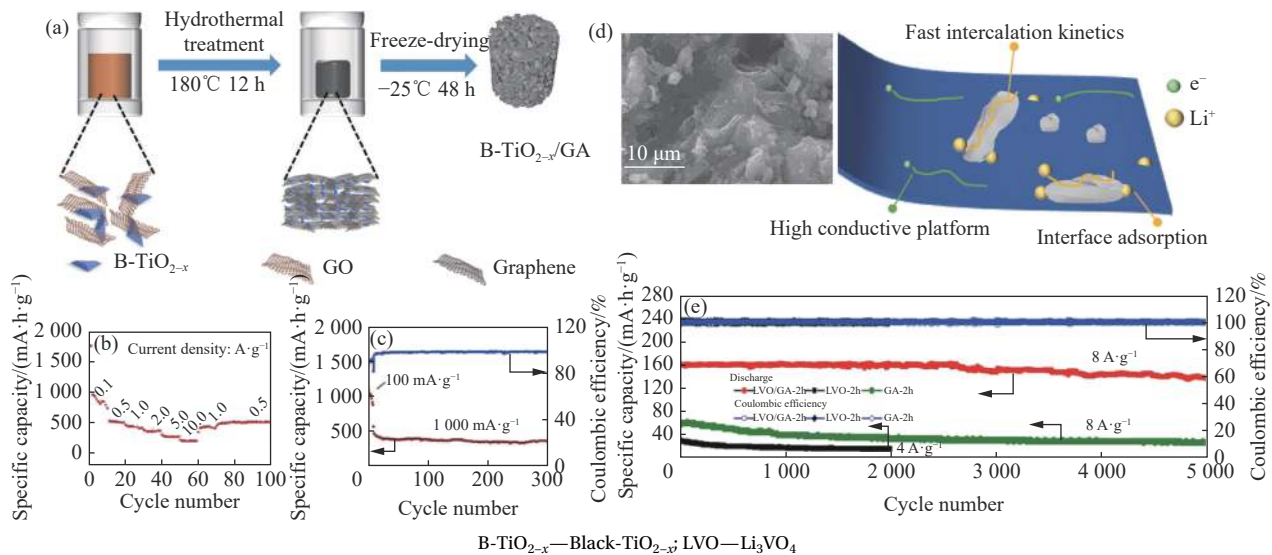


图 10 TiO_{2-x}/GA 制备示意图 (a)、倍率性能 (b) 和循环性能 (c)^[94]；LVO/GA 的 SEM 和储能机制 (d)、循环性能对比 (e)^[99]

Fig. 10 Schematic illustration of preparation (a), rate performance (b) and cycling performance (c) of TiO_{2-x}/GA^[94]; SEM image and mechanism (d), cycling performance comparison (e) of LVO/GA^[99]

稳定性、高硬度、优异的抗氧化/耐腐蚀性能和低电阻 ($6.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)。Wang 等^[102]通过碳热反应将石墨烯/TiO₂ 混合气凝胶一步转化为 TiC 纳米颗粒负极材料,同时以吡啶为原料,在金属钠的诱导下制备出一种氮掺杂分层多孔碳正极 (PHPNC),并组装为 PHPNC//TiC 全 LICs,表现出 $101.5 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的能量密度和 $67.5 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的功率密度。Shang 等^[103]选用 L-半胱氨酸、水合硝酸钴和 GO 为原料一步水热法合成 CoS₂@rGO 复合气凝胶,碳掺杂和不饱和硫的引入充分提高电极材料的导电性和反应动力学,应用在 LICs 上表现出 $132.9 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $26.5 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高能量密度和功率密度。

综上,GA 逐渐成为多种复合负极材料的理想宿主,如 MIBs 和 LICs 用金属氧化物、硫化物、碳化物等复合材料。作为主体材料,GA 有效地缓解储能材料的体积膨胀效应,极大地改善电极在循环过程中的结构稳定性,提高电极的储能容量和使用寿命。但值得关注的是,GA 的低体积能量密度一直是储能领域的关键科学问题,近期 Li 等^[104]提出一种乙醇介导的常压干燥制备高密度 GA 电极的策略,通过溶剂替换降低常压干燥时溶液挥发产生的表面张力,进而防止石墨烯片层的堆叠并且保留合适的介孔通道,其组装的电容器表现出 $25.7 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高体积能量密度。随着对 GA 改性和应用不断地深入研究,将会进一步增加研究者们对 GA 内部结构、物理性能和储能性能影响规律的理解和运用。

4 总结和展望

石墨烯气凝胶 (GA) 自问世以来,便被广泛地用于储能研究,其制备技术得到了大力发展。液相还原法制备简单,应用广泛,在制备的过程中能够对材料进行表面修饰,进而调节复合材料的特性;模板法能够精确控制 GA 的孔隙,通过设计模板来定制 GA 的内部微观形貌,改善其对导电离子的接触,提升储能性能;3D 打印技术能够定制 GA 的宏观形状和结构并且直接成型,逐渐在自支撑电极得到广泛关注。从 GA 的结构设计来讲,近年来具有分级孔隙特点的 GA 逐渐在储能领域展现出明显的优势,根据储能器件对电极材料结构的要求,分级孔隙的 GA 能够容纳不同大小的离子,提供快速的传质通道,从而满足电极材料的高比容量、高电导率及结构稳定性。同时,高柔韧性和超轻的特点也有利于 GA 在无粘

接剂电极和柔性电子产品领域的进一步应用。

尽管在过去 GA 基复合材料在储能领域得到广泛地研究并取得显著成果,但仍存在诸多挑战需要克服:

(1) 从 GA 的干燥方式来看:真空冷冻干燥法能够最大程度地保留 GA 的内部孔道和原有结构,但同时也提高了技术要求和生产成本;常压干燥技术制备 GA 复合材料已有报道,但当前 GA 常压制备存在的主要问题是溶剂蒸发带来的结构坍塌现象,因此有必要开发先进的 GO 分散体系,通过调控溶剂环境来进一步改善常压干燥过程中的结构收缩现象;

(2) 孔径丰富的 GA 基负极使离子迁移的通道更多、路径更短,但同时也增加了与电解液的接触面积,形成更大的固态电解质界面膜,造成高容量损耗和低库伦效率,因此电极-电解液接触界面改性值得关注;此外,体积能量密度也是一个不可忽视的衡量标准,当前相关研究工作鲜有报道且性能较低。开发高体积比容量和能量密度 GA 电极的关键在于制备方法的选取,结合 3D 打印和常压干燥合成更加致密的气凝胶有望突破这一困境;

(3) 当前储能市场的快速发展对电池的快充要求也应引起关注,开发高倍率性能的 GA 复合材料是值得关注的方向,如借助更先进的三维传输网络和赝电容储能机制提升倍率性能等措施,也将会适用于更多新型储能体系;

(4) 加深理解 GA 基复合材料的储能机制。通过先进的表征手段,如电化学原位 Raman、原位 XRD 和原位 TEM 等,对材料结构变化和性能之间的关联机制进行精确了解和深入剖析,为高性能电极结构设计和优化提供理论指导。

参考文献:

- [1] MAO J, IOCOZZIA J, HUANG J, et al. Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(4): 772-799.
- [2] ANG T Z, SALEM M, KAMAROL M, et al. A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions[J]. *Energy Strategy Reviews*, 2022, 43: 100939.
- [3] ZHAO Y, ZHANG Y, WANG Y, et al. Versatile zero-to three-dimensional carbon for electrochemical energy storage[J]. *Carbon Energy*, 2021, 3(6): 895-915.
- [4] SHAQSI A Z, SOPIAN K, AL HINAI A. Review of energy

- storage services, applications, limitations, and benefits[J]. *Energy Reports*, 2020, 6: 288-306.
- [5] WANG B, RUAN T, CHEN Y, et al. Graphene-based composites for electrochemical energy storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 22-51.
- [6] LING R, CAO B, QI W, et al. Three-dimensional $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @carbon/N-doped graphene aerogel: A versatile cathode and anode host material with high-rate and ultralong-life for sodium storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 159307.
- [7] LIU W, ZHANG X, XU Y, et al. Recent advances on carbon-based materials for high performance lithium-ion capacitors[J]. *Batteries & Supercaps*, 2021, 4(3): 407-428.
- [8] SUI D, CHANG M, PENG Z, et al. Graphene-based cathode materials for lithium-ion capacitors: A review[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10): 2771.
- [9] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [10] CHEN J, YAO B, LI C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2013, 64: 225-229.
- [11] YU H, ZHANG B, BULIN C, et al. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 36143.
- [12] TIAN J, WU S, YIN X, et al. Novel preparation of hydrophilic graphene/graphene oxide nanosheets for supercapacitor electrode[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 496: 143696.
- [13] ZHANG J, YANG Y, HUANG X, et al. Novel preparation of high-yield graphene and graphene/ZnO composite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 875: 160024.
- [14] GÜRÜNLÜ B, TAŞDELEN-YÜCEDAĞ Ç, BAYRAMOĞLU M. One pot synthesis of graphene through microwave assisted liquid exfoliation of graphite in different solvents[J]. *Molecules*, 2022, 27(15): 5027.
- [15] KIM K S, ZHAO Y, JANG H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706-710.
- [16] CHEN Z, REN W, GAO L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(6): 424-428.
- [17] THIRUMAL V, YUVAKKUMAR R, SENTHIL K P, et al. Direct growth of multilayered graphene nanofibers by chemical vapour deposition and their binder-free electrodes for symmetric supercapacitor devices[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 161: 106511.
- [18] STEFANO V, GEORG P, FILIPPO F, et al. 3D arrangement of epitaxial graphene conformally grown on porousified crystalline SiC[J]. *Carbon*, 2022, 189: 210-218.
- [19] 高亚辉, 尹国杰, 张少文, 等. 电化学法制备石墨烯的研究进展[J]. *材料工程*, 2020, 48(8): 84-100.
- GAO Yahui, YIN Guojie, ZHANG Shaowen, et al. Research progress in electrochemical preparation of graphene[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(8): 84-100(in Chinese).
- [20] LEI Y, OSSONON B D, TRAHAN P L, et al. Electrochemically exfoliated graphene oxide for simple fabrication of cocaine aptasensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(29): 35580-35589.
- [21] BAI H, LI C, WANG X, et al. On the gelation of graphene oxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 5545-5551.
- [22] XU Y, SHENG K, LI C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 4324-4330.
- [23] ZHANG X, SUI Z, XU B, et al. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(18): 6494.
- [24] HU H, ZHAO Z, WAN W, et al. Ultralight and highly compressible graphene aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(15): 2219-2223.
- [25] LI M, JIANG Q, YAN M, et al. Three-dimensional boron and nitrogen-codoped graphene aerogel-supported Pt nanoparticles as highly active electrocatalysts for methanol oxidation reaction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 6644-6653.
- [26] FENG Q, LI T, SUI Y, et al. Facile synthesis and first-principles study of nitrogen and sulfur dual-doped porous graphene aerogels/natural graphite as anode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 884: 160923.
- [27] BI H, CHEN I W, LIN T, et al. A new tubular graphene form of a tetrahedrally connected cellular structure[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(39): 5943-5949.
- [28] YANG H, LI Z, LU B, et al. Reconstruction of inherent graphene oxide liquid crystals for large-scale fabrication of structure-intact graphene aerogel bulk toward practical applications[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 11407-11416.
- [29] PANG K, SONG X, XU Z, et al. Hydroplastic foaming of graphene aerogels and artificially intelligent tactile sensors[J]. *Science Advances*, 2020, 6(46): eabd4045.
- [30] YANG C, ZHU X, WANG X, et al. Phase-field model of graphene aerogel formation by ice template method[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(11): 111901.
- [31] WANG Y, KONG D, SHI W, et al. Ice templated free-standing hierarchically WS_2 /CNT-rGO aerogel for high-performance rechargeable lithium and sodium ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(21): 1601057.
- [32] YANG C, ZHU X, WANG X, et al. Phase-field model of graphene aerogel formation by ice template method[J].

- Applied Physics Letters, 2019, 115(11): 111901.
- [33] XU X, TAN Y H, DING J, et al. 3D printing of next-generation electrochemical energy storage devices: From multiscale to multimaterial[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, 5(2): 427-438.
 - [34] BROWN E, YAN P, TEKIK H, et al. 3D printing of hybrid MoS₂-graphene aerogels as highly porous electrode materials for sodium ion battery anodes[J]. *Materials & Design*, 2019, 170: 107689.
 - [35] ZHU C, LIU T, QIAN F, et al. Supercapacitors based on three-dimensional hierarchical graphene aerogels with periodic macropores[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3448-3456.
 - [36] JIANG Y, XU Z, HUANG T, et al. Direct 3D printing of ultralight graphene oxide aerogel microlattices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(16): 1707024.
 - [37] YAO B, CHANDRASEKARAN S, ZHANG H, et al. 3D-printed structure boosts the kinetics and intrinsic capacitance of pseudocapacitive graphene aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(8): 1906652.
 - [38] CHEN Q, SHEN J, ESTEVEZ D, et al. Ultraprecise 3D printed graphene aerogel microlattices on tape for micro sensors and E-skin[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(33): 2302545.
 - [39] LE L, ZHANG D, DENG J, et al. Carbon-based materials for fast charging lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2021, 183: 721-734.
 - [40] SUN J, LUO B, LI H. A review on the conventional capacitors, supercapacitors, and emerging hybrid ion capacitors: Past, present, and future[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2022, 3(6): 2100191.
 - [41] LIU X, SUN Y, TONG Y, et al. Exploration in materials, electrolytes and performance towards metal ion (Li, Na, K, Zn and Mg)-based hybrid capacitors: A review[J]. *Nano Energy*, 2021, 86: 106070.
 - [42] ZHENG J P. Energy density theory of lithium-ion capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(8): 080503.
 - [43] DONG S, LYU N, WU Y, et al. Lithiumion and sodiumion hybrid capacitors: From insertion-type materials design to devices construction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(21): 2100455.
 - [44] LAI S Y, CAVALLO C, ABDELHAMID M E, et al. Advanced and emerging negative electrodes for Li-ion capacitors: Pragmatism vs. performance[J]. *Energies*, 2021, 14(11): 3010.
 - [45] WANG Y, JIN Y, JIA M. Ultralong Fe₃O₄ nanowires embedded graphene aerogel composite anodes for lithium ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2018, 228: 395-398.
 - [46] ZHOU S, ZHOU Y, JIANG W, et al. Synthesis of Fe₃O₄ cluster microspheres/graphene aerogels composite as anode for high-performance lithium ion battery[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 927-933.
 - [47] WANG Y, JIN Y, ZHAO C, et al. 3D graphene aerogel wrapped 3D flower-like Fe₃O₄ as a long stable and high rate anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 830-831: 106-115.
 - [48] CHENG L, QIAO D, ZHAO P, et al. Template-free synthesis of mesoporous succulents-like TiO₂/graphene aerogel composites for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 300: 417-425.
 - [49] SONG D, WANG S, LIU R, et al. Ultra-small SnO₂ nanoparticles decorated on three-dimensional nitrogen-doped graphene aerogel for high-performance bind-free anode material[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 290-298.
 - [50] WANG Y, JIN Y, ZHAO C, et al. 1D ultrafine SnO₂ nanorods anchored on 3D graphene aerogels with hierarchical porous structures for high-performance lithium/sodium storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 532: 352-362.
 - [51] ZHANG Y, TAO H, MA H, et al. Three-dimensional MoO₂@few-layered MoS₂ covered by S-doped graphene aerogel for enhanced lithium ion storage[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 619-627.
 - [52] SHAO J, XIAO J, WANG Y, et al. Cobalt oxide nanocubes encapsulated in graphene aerogel as integrated anodes for lithium-ion batteries[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(17): 5323-5329.
 - [53] WANG Y, JIN Y, ZHAO C, et al. Fe₃O₄ nanoparticle/graphene aerogel composite with enhanced lithium storage performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 458: 1035-1042.
 - [54] MA Z, CAO H, ZHOU X, et al. Hierarchical porous MnO/graphene composite aerogel as high-performance anode material for lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(26): 15857-15863.
 - [55] PAN L, GAO P, TERVOORT E, et al. Surface energy-driven ex situ hierarchical assembly of low-dimensional nanomaterials on graphene aerogels: A versatile strategy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(38): 18551-18560.
 - [56] LIU R, ZHAO X, ZHAO H, et al. Carbon-coated MnO quantum dot-decorated three-dimensional graphene aerogel composite for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(8): 6240-6247.
 - [57] ZHONG J, WANG T, WANG L, et al. A silicon monoxide lithium-ion battery anode with ultrahigh areal capacity[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 50.
 - [58] CHANG P, LIU X, ZHAO Q, et al. Constructing three-dimensional honeycombed graphene/silicon skeletons for high-performance Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(37): 31879-31886.
 - [59] YANG Z, LIU X, REN F, et al. Multi-layer wrapping func-

- tionalized silicon via graphene aerogels regenerated from spent graphite anode achieves high efficient lithium storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 969: 172227.
- [60] AGHAJAMALI M, XIE H, JAVADI M, et al. Size and surface effects of silicon nanocrystals in graphene aerogel composite anodes for lithium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(21): 7782-7792.
- [61] BAI X, HOU M, YU Z, et al. An optimized 3D carbon matrix for high rate silicon anodes[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(53): 33521-33525.
- [62] YI T F, SARI H, LI X, et al. A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 105955.
- [63] ZHANG L, LI X, YANG M, et al. High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: Advances and perspective[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 41: 522-545.
- [64] ZHANG L, ZHU C, YU S, et al. Status and challenges facing representative anode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 66: 260-294.
- [65] SONG Y, LI H, YANG L, et al. Solid-solution sulfides derived from tunable layered double hydroxide precursors/graphene aerogel for pseudocapacitors and sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(49): 42742-42750.
- [66] ZHOU J, YAN B, YANG J, et al. A densely packed Sb_2O_3 nanosheet-graphene aerogel toward advanced sodium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(19): 9108-9114.
- [67] LAKSHMI K P, DEIVANAYAGAM R, SHAIJUMON M M. Carbon nanotube 'wired' octahedral Sb_2O_3 /graphene aerogel as efficient anode material for sodium and lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 857: 158267.
- [68] GUO X, WANG S, YU L, et al. Dense SnS_2 nanoplates vertically anchored on a graphene aerogel for pseudocapacitive sodium storage[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, 6(3): 325-332.
- [69] ZHAN W, ZHU M, LAN J, et al. 1D Sb_2S_3 @nitrogen-doped carbon coaxial nanotubes uniformly encapsulated within 3D porous graphene aerogel for fast and stable sodium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 128007.
- [70] LIM Y V, HUANG S, HU J, et al. Explicating the sodium storage kinetics and redox mechanism of highly pseudocapacitive binary transition metal sulfide via operando techniques and ab initio evaluation[J]. *Small Methods*, 2019, 3(7): 1900112.
- [71] XU J, WANG M, WICKRAMARATNE N P, et al. High-performance sodium ion batteries based on a 3D anode from nitrogen-doped graphene foams[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(12): 2042-2048.
- [72] HOU H, SHAO L, ZHANG Y, et al. Large-area carbon nanosheets doped with phosphorus: A high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(1): 1600243.
- [73] ZHAO J, ZHANG Y Z, CHEN J, et al. Codoped holey graphene aerogel by selective etching for high-performance sodium-ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(18): 2000099.
- [74] LI C, FU Q, ZHAO K, et al. Nitrogen and phosphorous dual-doped graphene aerogel with rapid capacitive response for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2018, 139: 1117-1125.
- [75] FAN L, LI X, SONG X, et al. Promising dual-doped graphene aerogel/ SnS_2 nanocrystal building high performance sodium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(3): 2637-2648.
- [76] WANG Y, FU Q, LI C, et al. Nitrogen and phosphorus dual-doped graphene aerogel confined monodisperse iron phosphide nanodots as an ultrafast and long-term cycling anode material for sodium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 15083-15091.
- [77] LIU S, SHI D, TU H, et al. Self-supported fluorine-doped boron carbonitride porous aerogels for high-performance supercapacitors[J]. *Energy Technology*, 2021, 9(12): 2100824.
- [78] CHEN R, LI X, HUANG Q, et al. Self-assembled porous biomass carbon/rGO/nanocellulose hybrid aerogels for self-supporting supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128755.
- [79] LIAO Z, CHENG J, YU J H, et al. Graphene aerogel with excellent property prepared by doping activated carbon and CNF for free-binder supercapacitor[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 286: 119287.
- [80] LI C, YANG J, PACHFULE P, et al. Ultralight covalent organic framework/graphene aerogels with hierarchical porosity[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4712.
- [81] AN N, GUO Z, XIN J, et al. Hierarchical porous covalent organic framework/graphene aerogel electrode for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(31): 16824-16833.
- [82] JIANG Y, ZHANG Z, CHEN D, et al. Vertical growth of 2D covalent organic framework nanoplatelets on macroporous scaffold for high-performance electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(49): 2204250.
- [83] PAN Z, LIU M, YANG J, et al. High electroactive material loading on a carbon nanotube@3D graphene aerogel for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(27): 1701122.

- [84] WU J, ZHANG Q, WANG J, et al. A self-assembly route to porous polyaniline/reduced graphene oxide composite materials with molecular-level uniformity for high-performance supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1280-1286.
- [85] GUO R, DANG L, LIU Z, et al. Incorporation of electroactive NiCo_2S_4 and Fe_2O_3 into graphene aerogel for high-energy asymmetric supercapacitor[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 602: 125110.
- [86] MA C, WANG R, TETIK H, et al. Hybrid nanomanufacturing of mixed-dimensional manganese oxide/graphene aerogel macroporous hierarchy for ultralight efficient supercapacitor electrodes in self-powered ubiquitous nanosystems[J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104124.
- [87] ZHANG E, LIU W, LIU X, et al. Pulse electrochemical synthesis of polypyrrole/graphene oxide@graphene aerogel for high-performance supercapacitor[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(20): 11966-11970.
- [88] 逢其涵, 宋慧敏, 刘佳豪, 等. MOF/聚吡咯/石墨烯三元复合气凝胶的制备与电化学性能 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(2): 726-737.
FENG Qihan, SONG Huimin, LIU Jiahao, et al. Preparation and electrochemical properties of metal-organic framework/polypyrrole/graphene ternary composite aerogel[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(2): 726-737(in Chinese).
- [89] ZOU K, CAI P, CAO X, et al. Carbon materials for high-performance lithium-ion capacitor[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 21: 31-39.
- [90] LIANG J, WANG D W. Design rationale and device configuration of lithiumion capacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(25): 2200920.
- [91] ZHENG J, XING G, ZHANG L, et al. A minireview on high-performance anodes for lithium-ion capacitors[J]. *Batteries & Supercaps*, 2021, 4(6): 897-908.
- [92] SALANNE M, ROTENBERG B, NAOI K, et al. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(6): 16070.
- [93] YANG C, LAN J L, DING C, et al. Three-dimensional hierarchical ternary aerogels of ultrafine TiO_2 nanoparticles@porous carbon nanofibers-reduced graphene oxide for high-performance lithium-ion capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 790-798.
- [94] ZHU G, MA L, LIN H, et al. High-performance Li-ion capacitor based on black- TiO_{2-x} /graphene aerogel anode and biomass-derived microporous carbon cathode[J]. *Nano Research*, 2019, 12(7): 1713-1719.
- [95] LI Y, WANG R, ZHENG W, et al. Design of Nb_2O_5 /graphene hybrid aerogel as polymer binder-free electrodes for lithium-ion capacitors[J]. *Materials Technology*, 2020, 35(9-10): 625-634.
- [96] YANG H, ZHANG C, MENG Q, et al. Pre-lithiated manganese oxide/graphene aerogel composites as anode materials for high energy density lithium ion capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 431: 114-124.
- [97] LIN D, CHANDRASEKARAN S, FORIEN J B, et al. 3D-printed graded electrode with ultrahigh MnO_2 loading for non-aqueous electrochemical energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(20): 2300408.
- [98] YAO L, DENG H, HUANG Q A, et al. Three-dimensional carbon-coated ZnFe_2O_4 nanospheres/nitrogen-doped graphene aerogels as anode for lithium-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(1): 1022-1028.
- [99] ZHANG M, DONG L, ZHANG C, et al. Heterogeneous nucleation of Li_3VO_4 regulated in dense graphene aerogel for lithium ion capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 468: 228364.
- [100] JIANG H, WANG S, ZHANG B, et al. High performance lithium-ion capacitors based on LiNbO_3 -arched 3D graphene aerogel anode and BCNNT cathode with enhanced kinetics match[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125207.
- [101] SAJJAD M, JAVED M S, IMRAN M, et al. CuCo_2O_4 nanoparticles wrapped in a rGO aerogel composite as an anode for a fast and stable Li-ion capacitor with ultrahigh specific energy[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(44): 20751-20764.
- [102] WANG H, ZHANG Y, ANG H, et al. A high-energy lithium-ion capacitor by integration of a 3d interconnected titanium carbide nanoparticle chain anode with a pyridine-derived porous nitrogen-doped carbon cathode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(18): 3082-3093.
- [103] SHANG Y, SUN X, CHEN Z, et al. Carbon-doped surface unsaturated sulfur enriched CoS_2 @rGO aerogel pseudocapacitive anode and biomass-derived porous carbon cathode for advanced lithium-ion capacitors[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2021, 15(6): 1500-1513.
- [104] LI Y, XIA K, ZHANG Y, et al. Ethanol-mediated dense and N/O/P tri-doped graphene xerogel for ultrahigh volumetric capacitive energy storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 564: 232869.