

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160870

氰酸盐离子液体在石墨基超级电容器中的应用

张利锋¹, 杜素青¹, 刘毅¹, 原晓艳¹, 黄剑锋¹, 郭守武^{1,2}

(¹陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; ²上海交通大学电子信息与电气工程学院, 上海 200240)

摘要: 将石墨烯电极与离子液体 *N*-甲基-*N*-丙基吡咯烷氰酸盐([C₃mpyr][OCN])/碳酸丙烯酯(PC)混合电解液组装成超级电容器, 采用循环伏安 (CV)、交流阻抗(EIS)、恒电流充放电(GCD)等方法研究了其在 50、60、70℃ 环境下的电化学性能。结果表明: 该体系在较高温度下的电化学性能优异, 70℃ 下其比容量最高可达 295 F·g⁻¹, 能量密度可达 118 W·h·kg⁻¹, 且恒电流充放电循环稳定性较好。

关键词: 超级电容器; 离子液体; 石墨烯; 电化学; 电解质

中图分类号: O 613.71

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 12—5276—07

Applications of cyanate ionic liquids in graphene-based supercapacitors

ZHANG Lifeng¹, DU Suqing¹, LIU Yi¹, YUAN Xiaoyan¹, HUANG Jianfeng¹, GUO Shouwu^{1,2}

(¹School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China;

²School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Supercapacitors were constructed with graphene as electrodes and ionic liquid *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium cyanate ([C₃mpyr][OCN])/propylene carbonate (PC) as the mixed electrolytes. The electrochemical properties of constructed supercapacitors were tested at 50, 60 and 70℃ by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge/discharge (GCD). The results indicated that the constructed supercapacitors exhibited good electrochemical properties at high operating temperatures. The supercapacitors gave the specific capacity of 295 F·g⁻¹ and delivered an energy density as high as 118 W·h·kg⁻¹ at 70℃ with the current density of 0.5 A·g⁻¹. Additionally, the constructed supercapacitors showed a good cycling stability.

Key words: supercapacitors; ionic liquids; graphene; electrochemistry; electrolytes

引 言

针对再生能源的开发和利用, 新型超级电容器的研究近年来备受关注^[1], 因其具有充放电速度快、使用寿命长、设备操作简单、维护成本低等特点, 在电动工具、备用电源及混合动力电动汽车等领域应用广泛^[2]。然而, 关于超级电容器的报道目前主

要集中在常温使用上, 近年来, 随着超级电容公交车的快速发展, 为避免夏季炎热环境下超级电容公交车自燃现象的发生, 超级电容器的使用温度面临着严峻的考验^[3]。电解液作为超级电容器的主要成分, 是影响其使用温度的关键因素。传统水系电解液工作电压低(≤1.23 V), 能量密度小(5~10 W·h·kg⁻¹), 热力学稳定性差, 不适合大功率器

2016-06-27 收到初稿, 2016-09-19 收到修改稿。

联系人: 郭守武。第一作者: 张利锋(1982—), 男, 博士研究生, 讲师。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21203116); 国家重点基础研究发展计划前期研究专项课题(2014CB26041)。

Received date: 2016-06-27.

Corresponding author: Prof. GUO Shouwu, swguo@sjtu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21203116) and the Special Preliminary Study Plan of National Basic Research Program of China (2014CB26041).

件在高温下使用^[4-6]。目前使用较多的有机电解液组成为四氟硼酸四乙基铵(TEA-BF_4)的乙腈溶液,其电化学窗口可以突破 1.23V 的限制,在一定程度上改善了超级电容器的性能,但乙腈沸点偏低、易挥发、易燃,因此也不适合在高温下使用。此外,乙腈毒性大、闪点低,出于安全考虑在某些国家被禁止使用在超级电容器上^[7-9]。

离子液体电解液不挥发、不易燃、电化学窗口宽,在高温超级电容器的安全使用中具有极大潜力^[10-12]。早期,纯离子液体作为电解液,活性炭基超级电容器在高温下电化学性能曾被研究,但是由于纯离子液体黏度大,离子电导率低,并未显著改善其电化学性能,如 $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ ^[13] 在 60℃ 下最大比容量和能量密度分别为 $18.2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $31 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, EMITFSI ^[14] 在 60℃ 下最大比容量和能量密度分别为 $26 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $31 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, Me_3STFSI ^[15] 在 80℃ 下最大比容量和能量密度分别为 $141 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $44.1 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。研究表明,在离子液体电解液中添加合适的脂类有机溶剂,不仅可以有效降低电解液黏度,提高其离子电导率,而且由于脂类有机溶剂毒性小、闪点及沸点较高,使其在高温超级电容器的使用中更具竞争力^[8,16]。随着超级电容器电极材料的发展,石墨烯作为一种新型碳材料,由于其比表面积大、电子迁移速率大,在储能领域逐渐显示出较大的优势^[17-19]。而离子液体添加脂类有机溶剂作为电解液的石墨基超级电容器在高温下的电化学性能研究至今较少见。此外,文献报道中常用的离子液体电解液往往含氟,对健康及环境具有潜在危害,本文采用无氟离子液体 *N*-甲基-*N*-丙基吡咯烷氰酸盐($[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{OCN}]$)/有机溶剂碳酸丙烯酯(PC)和石墨烯构筑超级电容器,系统研究其在较高环境温度下的电化学性能,以期该类耐高温型电解液在进一步应用开发中的设计和制备提供指导。

1 实验材料和方法

1.1 材料

离子液体制备原料: *N*-甲基吡咯烷、溴代正丙烷、异丙醇、氰酸钠、硝酸银、乙酸乙酯、乙腈、正己烷(国药集团化学试剂有限公司)。石墨烯制备原料:天然石墨(青岛晟泰石墨有限公司), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 P_2O_5 、 KMnO_4 、 H_2O_2 和盐酸(国药集团化学试剂有限公司)。电解液组分 PC 购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。

1.2 分析测试仪器

X 射线衍射仪(XRD), D/Max2200PC 型,日本理学公司;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), VECTOR-22 型,德国 Bruker 公司;激光拉曼光谱仪,Invia 型,英国 Renishaw 公司;扫描电镜(SEM), S-4800 型,日本日立公司;透射电镜(TEM), F20G 型,美国 FEI 公司;同步综合热分析仪, STA409PC 型,德国耐驰公司;核磁共振仪, ADVANCEIII 型,德国 Bruker 公司;电导率仪, DDS-307A 型,上海雷磁公司;电化学工作站, CHI660E 型,上海辰华公司;高低温实验箱, GDW-YH-50 型,上海精密公司。

1.3 离子液体的合成

离子液体中间体 *N*-甲基-*N*-丙基吡咯烷溴盐($[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{Br}]$)和氰酸银(AgOCN)按照文献报道方法制备^[20]。目标离子液体的制备过程如下: $[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{Br}]$ (12.49 g, 0.06 mol) 与 AgOCN (8.99 g, 0.06 mol) 加入 200 ml 蒸馏水中,室温下避光反应 12 h,滤除黄色沉淀,产物放置冰箱 12 h 之后再次过滤,旋蒸除去溶剂,液氮干燥 24 h,最终产物即离子液体 *N*-甲基-*N*-丙基吡咯烷氰酸盐($[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{OCN}]$),产率为 98%。

1.4 石墨烯电极的制备

利用 Hummers 法制备氧化石墨烯^[21]。将氧化石墨烯置于氩氢(体积比为 95:5)气氛下, 900℃ 煅烧 3 h,得到热还原石墨烯。将石墨烯、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 混合并研磨均匀,加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)调成糊状,均匀涂至泡沫镍上, 100℃ 下真空干燥 12 h。单片电极上活性物质的质量约为 0.5 mg。

1.5 电化学性能测试

超级电容器电化学性能测试采用三电极体系利用上海辰华 CHI660E 型电化学工作站完成。石墨烯电极作为工作电极,铂丝为对电极, Ag/Ag^+ 电极为参比电极。将离子液体 $[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{OCN}]$ 溶于 PC 中(浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)作为体系电解液,在 10~100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速下,测试体系的循环伏安曲线(CV),在 100 kHz~0.01 Hz 范围内进行交流阻抗测试(EIS)。在 $0.5 \sim 3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下进行恒电流充放电测试(GCD)。

2 实验结果与讨论

2.1 石墨烯的微观结构

2.1.1 XRD 和 Raman 表征 图 1(a)为氧化石墨烯

(GO) 和石墨烯 (GN) 的 XRD 谱图。从图中可以看出, 在衍射角 2θ 为 10.1° 处的尖锐衍射峰对应氧化石墨烯 (001) 晶面^[22], 该峰在石墨烯的 XRD 谱图中消失, 而在 2θ 为 24.7° 处出现一个较宽的类石墨衍射峰, 且根据 Scherrer 公式计算其层间距为 0.37 nm , 大于石墨的层间距 (0.34 nm)。这说明氧化石墨烯中大部分含氧官能团经过热还原处理被除去, GO 转变为 GN。二者的 Raman 谱图见图 1(b), D 峰 (缺陷峰) 和 G 峰 (晶体碳吸收峰) 在 GO 和 GN 中出峰位置基本一致, 分别为 1351 、 1584 cm^{-1} , GN 的 I_D/I_G 值为 1.24 , 大于 GO 的 I_D/I_G 值 (0.95), 这一结果进一步证明了 GO 被还原。

2.1.2 SEM 和 TEM 表征 图 1(c) 为石墨烯的 SEM 图, 其样品呈现出典型的片层状形貌, 且在片层上具有明显的褶皱, 意味着样品表面缺陷的增多, 有利于防止石墨烯在制备电极材料过程中片层堆叠^[23]。图 1(d) 为石墨烯的 TEM 图, 从图中可以明显地看出石墨烯片层上的褶皱, 且片层具有透明性质, 说

明所制石墨烯片层较薄。

2.2 离子液体的结构分析

2.2.1 NMR 谱分析 离子液体 $[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{OCN}]$ 的 ^1H NMR (400 MHz , CDCl_3) 归属: $\delta = 1.04$ (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 3H), $1.81 \sim 1.87$ (m, 2H), 2.29 (s, 4H), 3.21 (s, 3H), $3.48 \sim 3.50$ (m, 2H), $3.70 \sim 3.73$ (m, 4H)。离子液体 $[\text{C}_3\text{mpyr}]\text{OCN}$ 的 ^{13}C NMR (400 MHz , CDCl_3) 归属: $\delta = 10.4$, 17.0 , 21.3 , 48.0 , 64.0 (d), 65.3 , 76.6 (t)。离子液体 $[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{OCN}]$ 的 NMR 谱图中几乎没有杂质峰, 说明所合成的离子液体纯度较高。

2.2.2 FTIR 分析 离子液体 $[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{OCN}]$ 的 FTIR 谱图见图 2(a), 从图 2(a) 可以看出吸收峰 2970 、 1471 cm^{-1} 分别为离子液体阳离子吡咯烷环上的 C—H 伸缩振动和 C—N 伸缩振动^[24]。 3400 cm^{-1} 附近为离子液体吸附少量水分子的 O—H 伸缩振动吸收峰。离子液体阴离子的吸收特征峰则出现在 2148 、 1290 和 637 cm^{-1} 处, 分别对应 C≡N 的伸缩

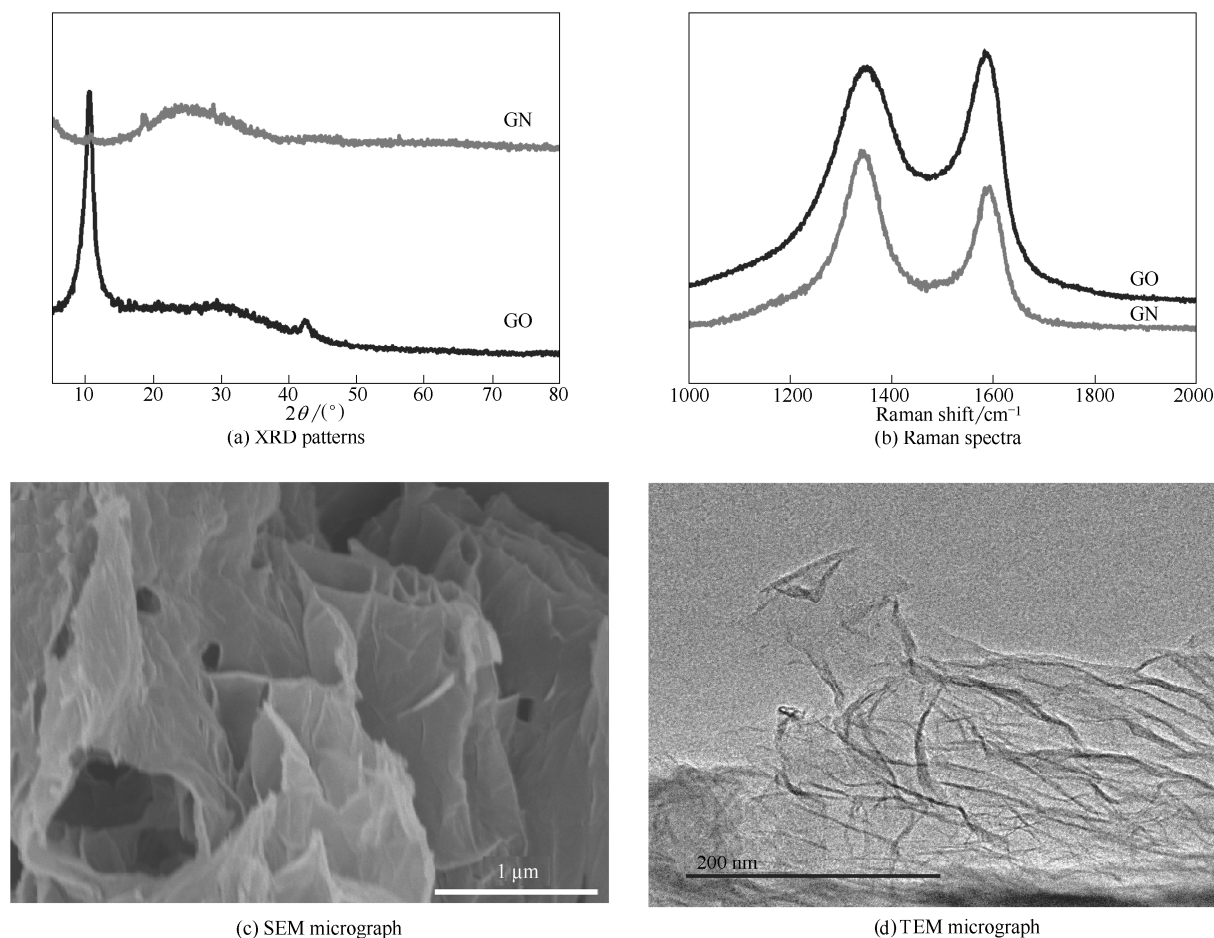


图 1 样品 XRD 谱图、Raman 谱图、SEM 图和 TEM 图

Fig.1 XRD patterns, Raman spectra, SEM micrograph and TEM micrograph of samples

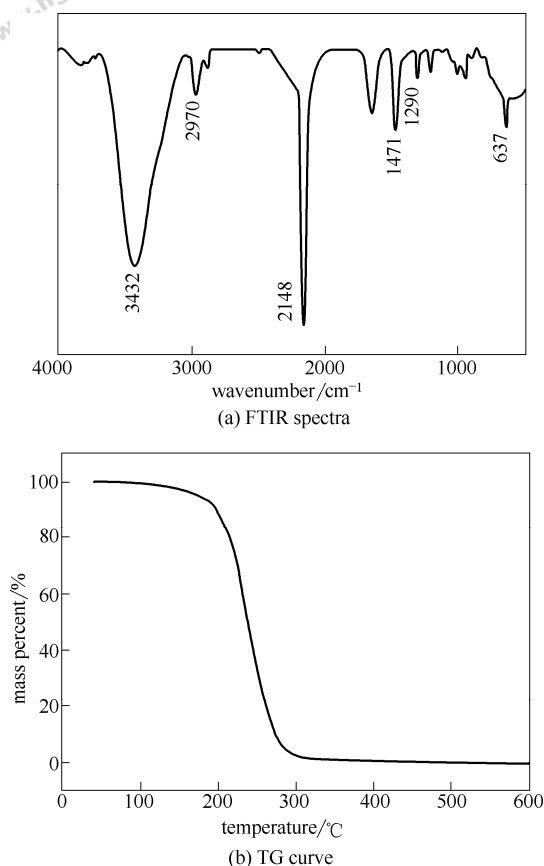


图 2 离子液体的 FTIR 和 TG 谱图
Fig.2 FTIR spectra and TG curve of ionic liquid

振动、C—O 的弯曲振动以及—OCN 的二重简并弯曲振动^[25]。谱图中 2343 cm^{-1} 未出现碳酸根的特征吸收峰, 说明在离子液体合成过程中氰酸根并未水解, 较为完整地保留了下来^[20]。

2.2.3 TG 分析 离子液体 $[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{OCN}]$ 的 TG 谱图见图 2(b), 从图中可以看出, $[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{OCN}]$ 离子液体在 200°C 左右开始分解失重, 说明该离子液体的热稳定性较高。离子液体在 100°C 左右失重不超过 0.4% , 说明离子液体后处理干燥比较彻底。

2.3 电化学性能分析

2.3.1 阻抗分析 电解液在不同温度下阻抗谱图[图 3(a)]由高频区的圆弧和低频区的斜线组成, 圆弧直径表示电荷传递电阻, 由图 3(a)可见, 随着温度的升高, 电荷传递电阻逐渐减小。不同温度下低频区的直线斜率均较大, 说明石墨烯电极在离子液体/PC 混合电解液中具有较好的电容特征。通过对电解液电导率进行测试, 50°C 、 60°C 、 70°C 下电解液电导率分别为 6.50 、 6.55 、 $6.64\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 进一步说明体系在 70°C 下具有较小的阻抗。通过软件 ZSIMPWIN 模拟计算的等效电路图见图 3(b), 体系在 50°C 、 60°C 、 70°C 下的等效串联电阻分别为 25.18 、

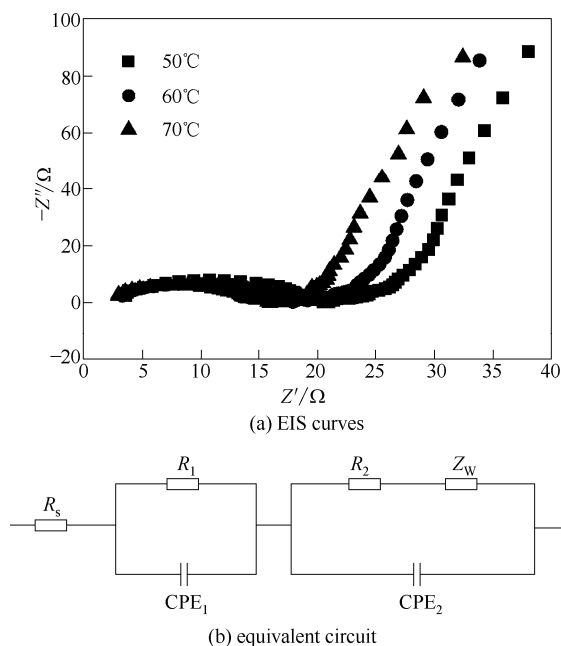


图 3 不同温度下的阻抗图和等效电路图
Fig.3 EIS curves at different temperatures and equivalent circuit

21.26 、 $18.73\ \Omega$, 主要由电荷转移电阻 (R_2) 贡献, 50°C 、 60°C 、 70°C 下 R_2 的值分别为 16.79 、 14.07 、 $12.45\ \Omega$ 。

2.3.2 循环伏安分析 从图 4(a)中可以看出, 扫速为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 50°C 、 60°C 、 70°C 下电解液的电化学窗口分别为 2.0 、 1.8 、 1.7 V , 均突破了传统电解液 1.23 V 的限制。图 4(b)为 70°C 不同扫描速率下的 CV 曲线, 从图中可以看出, CV 曲线充放电过程对称性较好, 说明电极在充放电过程中动力学可逆性良好。根据公式

$$C = \frac{i}{vm} \quad (1)$$

式中, i 为平均电流, A; v 为扫描速率, $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; m 为电极活性物质的质量, g。计算不同扫描速率下的比容量分别为 129 、 98 、 63 、 $21\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。扫速较低时, 曲线形状接近矩形, 具有良好的双电层电容行为。扫速增大时, 曲线变为纺锤状, 主要是由于随着扫速的增大, 电极材料上电流密度增加, 电极材料/电解液界面上的离子浓度减小, 因此曲线偏离理想行为。

2.3.3 恒电流充放电分析 图 5(a)为电流密度为 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 石墨烯电极在离子液体/PC 电解液中不同温度下的恒电流放电曲线。从图中可见, 70°C 下的放电时间最长。根据公式^[26]

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta Vm} \quad (2)$$

式中, I 为放电电流, A; Δt 为放电过程中的时

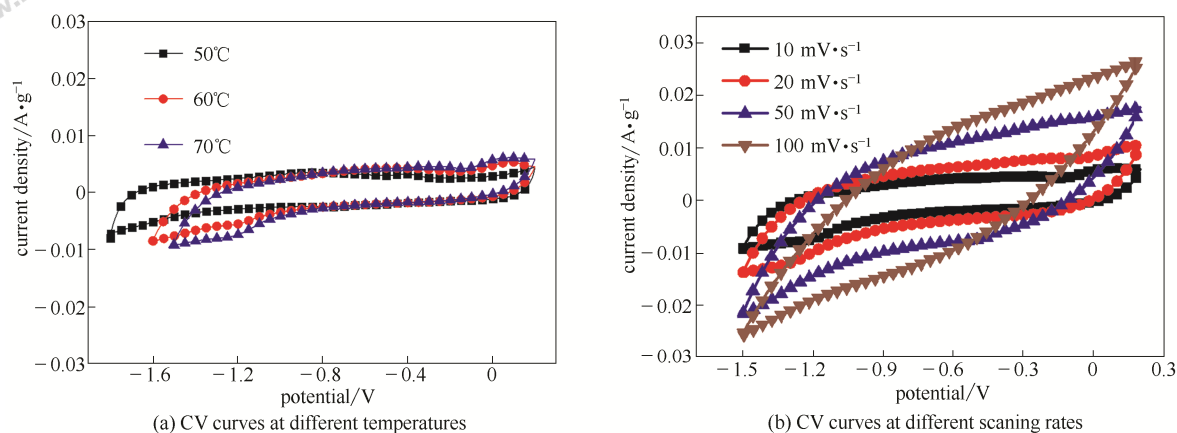


图 4 操作温度与扫描速率对石墨烯电极在离子液体/PC 电解液中循环伏安测试的影响

Fig.4 Effects of operating temperature and scanning rates on CV tests of graphene electrode in ionic liquids/PC electrolytes

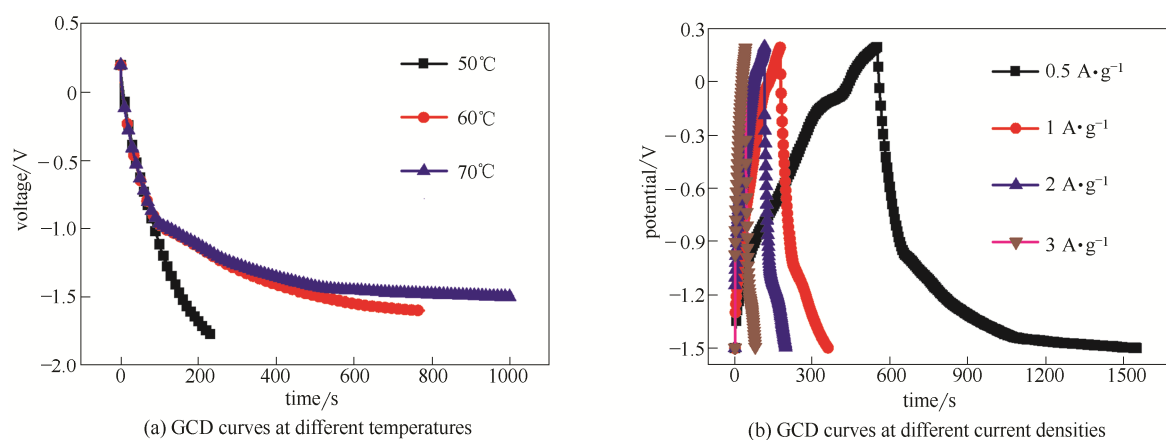


图 5 操作温度与电流密度对石墨烯电极在离子液体/PC 电解液中恒电流充放电测试的影响

Fig.5 Effects of operating temperature and current densities on GCD tests of graphene electrode in ionic liquids/PC electrolytes

间差, s; ΔV 为电位差, V; m 为电极活性物质的质量, g。体系在 50、60、70℃对应的比容量分别为 60、216、295 $F \cdot g^{-1}$, 可见随温度升高, 石墨烯电极的比容量逐渐增大, 这一结果主要是由于温度升高, 电解液内阻减小, 离子迁移速率增大, 促进了更多双电层的形成, 从而储存更多能量。图 5(b) 为石墨烯电极在 70℃下不同电流密度的恒电流充放电曲线, 在测试电压范围内, 电压随时间的关系呈线性变化, 并且随着电流密度的增大, 充放电曲线趋于近似等腰三角形。根据式 (1) 计算可知在 0.5、1、2 和 3 $A \cdot g^{-1}$ 电流密度下体系对应的比容量分别为 295、107、97、67 $F \cdot g^{-1}$ 。

2.3.4 循环性能分析 图 6 为离子液体/PC 电解液在 70℃环境, 3 $A \cdot g^{-1}$ 电流密度下的循环寿命测试曲线, 由图 6 可见, 石墨烯电极在混合电解液中充放电 2000 次后比容量保持率为 91%, 表现出较为稳定的循环性能。Liu 等^[26]曾报道 EMITBF₄/石墨烯体系 80℃下循环 500 次比容量保持率可达 90%。而

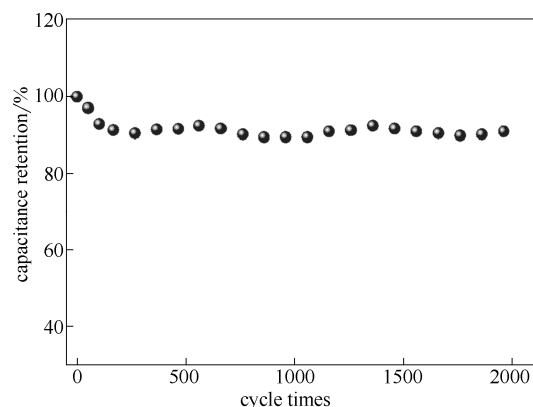


图 6 循环寿命测试曲线

Fig.6 Cycling stability of graphene-based supercapacitor

PYR₁₄TFSI/PC、PYR₁₄TFSI/ γ -丁内酯等混合电解液体系在 70℃左右的循环性能均不理想^[8,16]。

2.3.5 能量密度分析 超级电容器能量密度偏低一直是限制其应用的主要因素。根据能量密度计算公式^[26]

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3)$$

式中, E 为能量密度, $\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$; C 为比容量, $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$; V 为工作电压, V 。拓宽电解液的工作电压范围和提高其比容量是提高超级电容器能量密度的有效方法, 图 7 为石墨烯电极在离子液体/PC 电解液中 70°C 时的能量密度与功率密度关系。根据式 (3) 计算, 70°C 下该体系能量密度最高可达 $118 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, 高于文献报道中 $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ 等含氟离子液体电解液在相近温度下的能量密度^[13-16,27]。虽然离子液体 EMITBF_4 电解液曾被报道在 80°C 下能量密度可达 $136 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[26], 但是其存在离子液体用量偏多, 体系在高温下循环稳定性一般等问题。

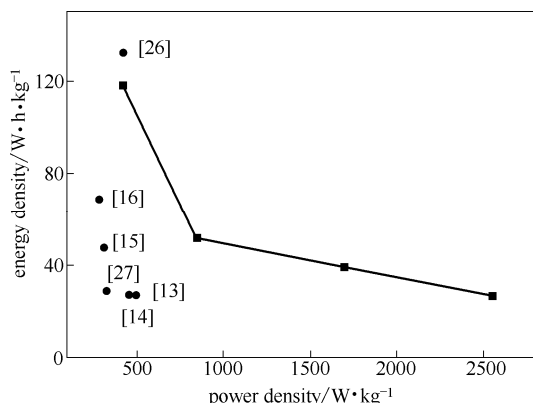


图 7 能量密度与功率密度的关系

Fig.7 Relationship between energy density and power density

3 结 论

(1) 无氟离子液体 $[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{OCN}]$ 分解温度为 200°C , 热稳定性较好。

(2) 离子液体 $[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{OCN}]/\text{PC}$ 混合电解液电化学窗口较宽, 不易燃, 具有良好的电化学稳定性及高温操作安全性。

(3) $[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{OCN}]/\text{PC}$ 混合电解液与石墨烯组成的超级电容器在较高操作温度下电化学性能优异, 比容量最高可达 $295 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 能量密度最高可达 $118 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(4) 为进一步提高石墨基超级电容器的电化学性能, 设计离子液体结构, 调整电解液组成, 进一步拓宽电解液操作温度范围等后续工作正在进行。

References

[1] WANG G P, ZHANG L, ZHANG J J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chem. Soc. Rev., 2012, **41** (2): 797-828.
[2] MEFFORD J T, HARDIN W G, DAI S, *et al.* Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO_3 perovskite pseudocapacitor

electrodes [J]. Nat. Mater., 2014, **13** (7): 726-732.
[3] ZHONG C, DENG Y D, HU W B, *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors [J]. Chem. Soc. Rev., 2015, **44**: 7484-7539.
[4] FRACKOWIAK E, BEGUIN F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors [J]. Carbon, 2001, **39** (6): 937-950.
[5] PANDOLFO A G, HOLLENKAMP A F. Carbon properties and their role in supercapacitors [J]. J. Power Sources, 2006, **157** (1): 11-27.
[6] LEE S W, YABUUCHI N, GALLANT B M, *et al.* High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes [J]. Nat. Nanotechnol., 2010, **5** (7): 531-537.
[7] FRACKOWIAK E. Carbon materials for supercapacitor application [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, **9** (15): 1774-1785.
[8] DAGOUSSET L, NGUYEN G T M, VIDAL F, *et al.* Ionic liquids and gamma-butyrolactone mixtures as electrolytes for supercapacitors operating over extended temperature ranges [J]. RSC Advances, 2015, **5** (17): 13095-13101.
[9] LEI Z B, CHRISTOV N, ZHANG L L, *et al.* Mesoporous carbon nanospheres with an excellent electrocapacitive performance [J]. J. Mater. Chem., 2011, **21** (7): 2274-2281.
[10] MACFARLANE D R, TACHIKAWA N, FORSYTH M, *et al.* Energy applications of ionic liquids [J]. Energy & Environmental Science, 2014, **7** (1): 232-250.
[11] LIU H T, HE P, LI Z Y, *et al.* A novel nickel-based mixed rare-earth oxide/activated carbon supercapacitor using room temperature ionic liquid electrolyte [J]. Electrochim. Acta, 2006, **51** (10): 1925-1931.
[12] LIU H T, LIU Y, LI J H. Ionic liquids in surface electrochemistry [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, **12** (8): 1685-1697.
[13] BALDUCCI A, DUGAS R, TABERNA P L, *et al.* High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte [J]. Journal of Power Sources, 2007, **165** (2): 922-927.
[14] LAZZARI M, SOAVI F, MASTRAGOSTINO M, *et al.* High voltage, asymmetric EDLCs based on xerogel carbon and hydrophobic IL electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2008, **178** (1): 490-496.
[15] ANOUTI M, TIMPERMAN L, HILALI M E, *et al.* Sulfonium bis(trifluoromethyl)sulfonimide plastic crystal ionic liquid as an electrolyte at elevated temperature for high-energy supercapacitors [J]. J. Phys. Chem. C, 2012, **116** (17): 9412-9418.
[16] RUIZ V, HUYNH T, SIVAKKUMAR S R, *et al.* Ionic liquid-solvent mixtures as supercapacitor electrolytes for extreme temperature operation [J]. RSC Advances, 2012, **2** (13): 5591-5598.
[17] HUANG Y, LIANG J J, CHEN Y S. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors [J]. Small, 2012, **8** (12): 1805-1834.
[18] 何大方, 吴健, 刘战剑, 等. 面向应用的石墨烯制备研究进展 [J]. 化工学报, 2015, **66** (8): 2888-2894.
HE D F, WU J, LIU Z J, *et al.* Recent advances in preparation of graphene for applications [J]. CIESC Journal, 2015, **66** (8): 2888-2894.
[19] XIA J L, CHEN F, LI J H, *et al.* Measurement of the quantum capacitance of graphene [J]. Nature Nanotech., 2009, **4** (8): 505-509.
[20] JANIKOWSKI J, FORSYTH C, MACFARLANE D R, *et al.* Novel ionic liquids and plastic crystals utilizing the cyanate anion [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, **21** (48): 19219-19225.
[21] HUMMERS JR W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide

- [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, **80** (6): 1339-1339.
- [22] ZHANG J L, YANG H J, SHEN G X, *et al.* Reduction of graphene oxide *via* L-ascorbic acid [J]. Chem. Commun., 2010, **46**: 1112-1114.
- [23] ZHOU X J, ZHANG J L, WU H X, *et al.* Reducing graphene oxide *via* hydroxylamine: a simple and efficient route to graphene [J]. J. Phys. Chem. C, 2011, **115**: 11957-11961.
- [24] RAO C J, KRISHNAN R V, VENKATESAN K A, *et al.* Thermochemical properties of some bis (trifluoromethyl-sulfonyl) imide based room temperature ionic liquids [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, **97** (3): 937-943.
- [25] SCHULTZ P W, LEROI G E, POPOV A I. The structure and thermodynamics of hydrogen bonding interactions of OCN— with methanol, formamide, and *N*-methylformamide [J]. J. Am. Chem. Soc., 1995, **117**: 10735-10742.
- [26] LIU C, YU Z, NEFF D, *et al.* Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density [J]. Nano Letters, 2010, **10** (12): 4863-4868.
- [27] VIVEKCHAND S R C, ROUT C S, SUBRAHMANYAM K S. Graphene-based electrochemical supercapacitors [J]. J. Chem. Sci., 2008, **120** (1): 9-13.