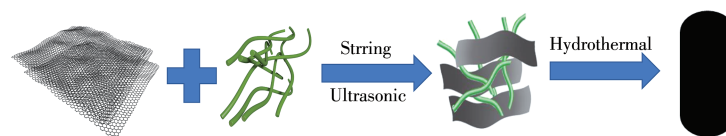


Nanocellulose/reduced graphene oxide
composites for high performance
supercapacitors



WEI Liang, WANG Jian-Kai, LIU Kai-Ge,
ZHOU Qing-Yun, PAN Hao-Xin, FAN Shan,
ZHANG Yong

We used high concentration of graphene oxide (GO) and nanocellulose as reaction precursors to construct electrode materials with good volumetric electrochemical performance by the synergistic effect of reduced graphene oxide and nanocellulose.

DOI:10.11862/CJIC.2022.287

Chinese J. Inorg. Chem., **2023**,**39**(00):-

纳米纤维素/还原氧化石墨烯复合材料用于高性能超级电容器

魏 良^{1,2} 王健恺³ 刘凯歌^{1,2} 周青云^{1,2} 潘昊鑫^{1,2} 樊 珊^{*,1,2} 张 永^{*,1,2}

(¹ 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

(² 黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室, 齐齐哈尔 161006)

(³ 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 以高浓度氧化石墨烯(GO)溶液作为反应前驱体, 纳米纤维素(NC)作为物理间隔物和电解液储存器, 通过简单的一步水热法制备了纳米纤维素/还原氧化石墨烯(NC/rGO)复合材料, 并探究了其作为超级电容器电极材料的潜力。结果如下: NC添加量为 1 mL 所制备的 NC/rGO-1 具有最佳电化学性能。基于 NC/rGO-1 的无黏合剂对称型超级电容器在 $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下显示了 $269.33 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $350.13 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的高质量 and 体积比电容, 并在 $10.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时仍能达到 $215.88 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $280.62 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ (其初始值的 80.15%)。组装器件还显示了较高的质量和体积能量密度 ($9.3 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $12.13 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$) 和出色的循环性能 ($10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下 10 000 次循环后其初始比电容仅减少 6.02%)。

关键词: 石墨烯; 纳米纤维素; 超级电容器

中图分类号: TM53; TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2023)00-0000-09

DOI: 10.11862/CJIC.2022.287

Nanocellulose/reduced graphene oxide composites for high performance supercapacitors

WEI Liang^{1,2} WANG Jian-Kai³ LIU Kai-Ge^{1,2} ZHOU Qing-Yun^{1,2}

PAN Hao-Xin^{1,2} FAN Shan^{*,1,2} ZHANG Yong^{*,1,2}

(¹ School of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

(² Heilongjiang Province Key Laboratory of Polymeric Composition Material, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

(³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

Abstract: Nanocellulose/reduced graphene oxide (NC/rGO) composites were prepared by a simple one-step hydrothermal method using high-concentration graphene oxide (GO) solution as the reaction precursor and nanocellulose (NC) as the physical spacer and electrolyte reservoirs. Subsequently, we explored the potential of NC/rGO as electrode materials for supercapacitors. Due to its dense porous structure and large oxygen-containing functional group content, NC/rGO-1 prepared with 1 mL NC exhibited the best electrochemical performance. The binder-free symmetric supercapacitor based on NC/rGO-1 showed high gravimetric and volumetric specific capacitance of $269.33 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ and $350.13 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ at a current density of $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. These values can still reach $215.88 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ and $280.62 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ at $10.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (80.15% of its initial value). The assembled device also displayed high gravimetric and volumetric energy densities ($9.3 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $12.13 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$) and excellent cycling performance (the initial specific capacitance decreased by only 6.02% after 10 000 cycles at $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$).

Keywords: graphene; nanocellulose; supercapacitor

收稿日期: 2022-08-23。收修改稿日期: 2022-11-02。

国家自然科学基金(No.52072191)、黑龙江省自然科学基金联合引导项目(No.LH2020E126)、黑龙江省省属本科高校基本科研业务费青年项目(No.135509204)和齐齐哈尔大学研究生创新科研项目(No.YJSCX2020016)资助。

*通信联系人。E-mail: leon1981@163.com, 15804528735@163.com

0 引言

传统能源随着社会的快速发展而日益减少,并且在采集和使用过程中会对环境造成严重危害^[1-3]。因此,人类开发了潮汐能、太阳能和风能等大量绿色环保的新能源^[4]。但是,在新能源的使用过程中由于其固有的不稳定性,需要先将其储存在配套的储能器件中。这使得人们对先进、低成本和绿色环保的储能装置的研究热情一直在稳步提升^[5-7]。在众多新型储能设备中,超级电容器凭借其优异的循环稳定性和较大的功率密度脱颖而出^[8-10]。

石墨烯材料具有超高的比表面积和良好的导电性,非常适合作为超级电容器电极材料^[10-12]。但正是由于石墨烯材料超高的比表面积使其堆积密度较低,从而损害了其体积电化学性能^[13-14]。并且,在实际应用过程中,石墨烯片层之间的 π - π 堆积作用力会导致其发生严重的团聚现象,降低其电化学性能^[15-18]。因此,如何提升石墨烯材料的体积电化学性能和解决其片层团聚问题一直是目前的研究热点。

纳米纤维素(NC)由于其独特的形状、尺寸、表面化学性质和高度的结晶度,表现出了高机械强度和水介质中的可调自组装能力等特性^[19-23]。最近,一系列NC及其衍生材料已被应用于储能器件,这为储能系统的开发提供了新的机遇^[24-27]。我们认为,高浓度氧化石墨烯(GO)的强 π - π 堆积作用力可以有效地提升材料的堆积密度,进而提高其体积电化学性能。NC能够作为物理间隔物有效地减少石墨烯片层的过度团聚,进而增加样品的有效比表面积。同时,NC由于具有丰富的—OH官能团可以提升复合材料的亲水性,从而加强电解液对电极材料的浸润程度。为了验证上述推断,我们制备了NC/还原氧化石墨烯(rGO)复合材料,并对其进行了一系列测

试。结果表明基于NC/rGO的对称型超级电容器展现出了良好的电化学性能,质量和体积比电容可达 $269.33 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $350.13 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)。

1 实验部分

1.1 实验试剂与原材料

KOH(分析纯)购于上海蒂凯姆实业有限公司;NaOH(分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司; H_2SO_4 (98%)购于天津市富宇精细化工有限公司;天然鳞片石墨(FG)(99.9%)购于青岛金海石墨有限公司;醋酸(99.9%)购于国药集团化学试剂有限公司; NaClO_2 (80%)购于国药集团化学试剂有限公司;透析袋(MD44)购于北京格林博远生物科技有限公司;泡沫镍(电池级)购于昆山嘉亿电子有限公司;玉米秸秆采集于黑龙江省密山市。

1.2 NC的制备

取12.5 g玉米秸秆粉,加入250 mL质量分数9%的NaOH溶液,60℃下水浴处理1.5 h。随后加入200 mL的醋酸和亚氯酸钠混合液在70℃下水浴反应1.5 h,抽滤洗涤至中性。将提取出的纤维素在60℃下烘干后粉碎备用。取5 g纤维素粉末,加入100 mL质量分数60%的 H_2SO_4 溶液,在50℃下水浴反应2 h。最后,加入500 mL去离子水终止反应,静置一夜后放入透析袋中透析到中性。得到淡蓝色的悬浮液为NC溶液,将其配制为 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 溶液放于冰箱保鲜层中备用。

1.3 rGO和NC/rGO的制备

GO通过改进的Hummers法制备。将5 g GO加入到1 L去离子水中,超声处理2 h后得到 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的GO溶液。取30 mL $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ GO溶液加入到100 mL烧杯中,超声30 min后转移到反应釜中,180℃反应12 h后得到rGO。复合材料的制备流程如图1所示,取30 mL $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ GO溶液和1 mL 5

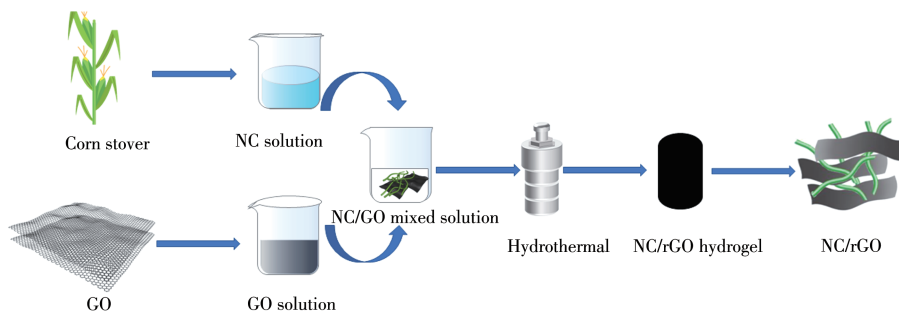


图1 NC/rGO复合材料制备流程图

Fig.1 Preparation flow chart of NC/rGO composites

$\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ NC 水溶液加入到 100 mL 烧杯中, 超声 30 min 后转移到反应釜中, 180 $^{\circ}\text{C}$ 水热 12 h 后得到复合材料水凝胶(NC/rGO-1)。利用相同的方法又制备了 GO 与 NC 体积比为 30:0.5 和 30:2 的复合材料, 分别记为 NC/rGO-0.5 和 NC/rGO-2。

1.4 样品表征

使用扫描电子显微镜(SEM, S-3400, 20 kV)和透射电子显微镜(TEM, H-7650, 200 kV)对材料的微观形貌进行表征。使用 X 射线衍射仪(XRD, D8-FOCUS)对材料的结构进行了表征, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\ 184\ \text{nm}$), 扫描范围 2θ 为 $5^{\circ} \sim 60^{\circ}$, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA。使用拉曼光谱仪(Raman, inVia)对所制备材料的石墨化程度和缺陷程度进行了表征, 扫描波数范围为 $500 \sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 。使用红外光谱仪(FI-IR, Nicolet Avatar-370)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi)对所制样品中官能团的变化情况以及样品中所含元素的种类进行了表征。采用比表面积及孔径分析仪(Brunauer-Emmett-Teller 方法, Barrette-Joyner-Halenda 方法, ASAP-2020)对样品的比表面积和孔径分布进行分析。

1.5 电化学测试

将制备的复合材料直接涂抹在泡沫镍集流体表面并放入压片机中(10 MPa, 30 s), 而后把处理好的工作电极放入提前配制好的电解液($6\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH)中浸泡 6 h。取 2 片活性物质质量相同的工作电极进行超级电容器的组装。隔膜使用的是纤维素隔膜, 电池壳的型号是 CR2025。组装好超级电容器后使用封口器封装。

通过辰华电化学工作站(CHI600E)对所组装的超级电容器进行循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)和交流阻抗(EIS)测试。并通过 10 000 次 GCD 循环测试器件的循环稳定性。超级电容器的质量比电容 $C_g(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ 和体积比电容 $C_v(\text{F} \cdot \text{cm}^{-3})$ 、质量能量密度 $E_g(\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和体积能量密度 $E_v(\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1})$ 以及质量功率密度 $P_g(\text{W} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和体积功率密度 $P_v(\text{W} \cdot \text{L}^{-1})$ 的计算方法参考我们的前期工作^[28]。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

由图 2a 可知, 由于高浓度 GO 溶液的强烈 $\pi-\pi$ 作用使得 rGO 中出现了严重的团聚现象。这种形貌导致电解液不能充分浸润电极材料, 电解液离子原本能够快速流通的孔径结构被破坏, 致使其电化学性能降低。由于 NC 的引入使得原本团聚的 rGO 片层具有良好的交联网状结构。并且随着 NC 的添加量逐渐增加, NC/rGO 的孔隙也变得越来越多(图 2b~2d)。这些孔隙能够为电解液离子的快速流通提供通道, 证明 NC 具有良好的纳米尺度并成功引入到石墨烯的片层之中(图 2e 和 2f)。

从图 3a 中可知, 所有样品在 $p/p_0=0.4 \sim 1$ 的相对压力(中高压)下都出现了滞后回线, 这代表着它们是典型的介孔材料。这些大量存在的介孔有助于电解液离子的快速移动。由图 3b 可知, rGO 和 NC/rGO 复合材料的孔径分布主要在 2~4 nm 之间。这种孔径分布特征源于石墨烯片层的褶皱结构。从表 1 可知, 随着 NC 的引入, 样品的比表面积由 87

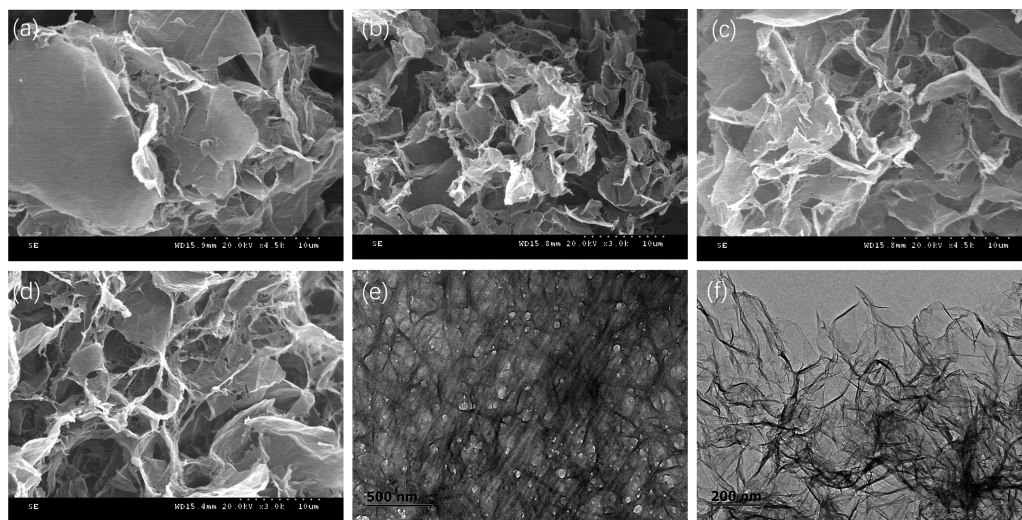


图2 (a) rGO、(b) NC/rGO-0.5、(c) NC/rGO-1 和(d) NC/rGO-2 的 SEM 图; (e) NC 和(f) NC/rGO-1 的 TEM 图

Fig.2 SEM images of (a) rGO, (b) NC/rGO-0.5, (c) NC/rGO-1, and (d) NC/rGO-2; TEM images of (e) NC and (f) NC/rGO-1

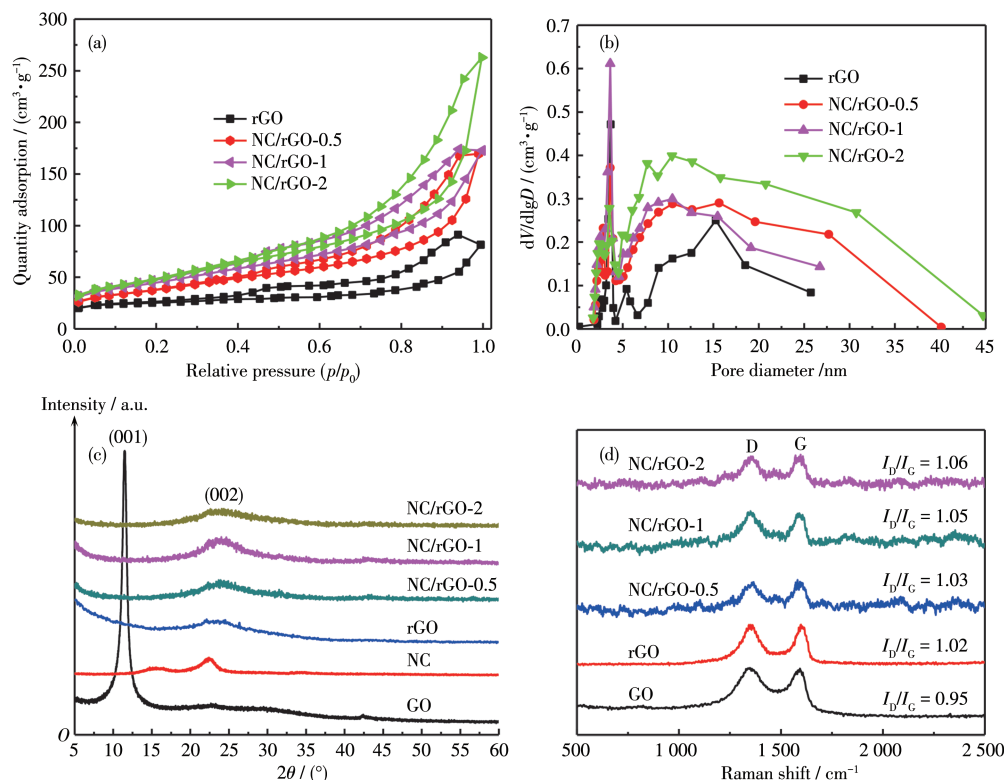


图3 样品的(a) 氮气吸附-脱附等温线、(b) 孔径分布曲线、(c) XRD图和(d)拉曼图

Fig.3 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms, (b) pore size distribution curves, (c) XRD patterns, and (d) Raman spectra of the samples

表1 rGO和NC/rGO的比表面积、总孔容与密度汇总

Table 1 Summary of specific surface area, total pore volume, and density for rGO and NC/rGO

Sample	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
rGO	87	0.12	1.61
NC/rGO-0.5	132	0.26	1.32
NC/rGO-1	157	0.27	1.30
NC/rGO-2	171	0.40	1.11

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到了 $171 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这说明NC的引入起到了良好的间隔作用,有效改善了团聚现象。并且所制备样品的堆积密度均大于 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,这证实了高浓度GO的合成方案能够有效提升材料的堆积密度。

图3c中,NC在 15.8° 、 22.3° 和 34.9° 出现的衍射峰分别对应纤维素I型晶体的(110)、(200)和(004)晶面,这与相关文献的NC的XRD图所呈现的结果一致^[29-30]。在还原后的样品中, 11.4° 出现的特征峰消失,在 25° 左右出现了较宽的石墨烯(002)特征峰。由图3d可知,所有样品在 1350 和 1592 cm^{-1} 波数附近都显示了2个特征峰,分别对应石墨的D峰(与 sp^3 杂化碳的缺陷和紊乱有关)和G峰(sp^2 杂化碳的振

动)。D峰与G峰的比值(I_D/I_G)是评估石墨烯材料无序度的关键参数。NC引入后,NC/rGO的 I_D/I_G 值逐渐增加,这表明其缺陷增加了。这些缺陷能够为电解液离子提供更多的吸附位点,从而有效地提升样品的电化学性能。

图4a中,GO在 3900 、 1726 、 1614 、 1395 和 1056 cm^{-1} 处的5个特征峰,分别对应于O—H、C=O、COOH、C—OH和C—O—C的伸缩振动。水热反应后,rGO和NC/rGO样品中这些含氧官能团红外特征吸收峰的强度都明显减小了,证明了GO被部分还原。NC/rGO样品中 1056 cm^{-1} 处的特征峰归因于NC中C—O—C的伸缩,这进一步证实了样品中存在NC。图4b为样品的XPS全谱图,由图可知,所有

样品都只包含 C 和 O 两种元素。由表 2 可知, rGO 和 NC/rGO 的含氧量相较于 GO 有明显下降, 说明 GO 被有效还原了。图 4c 和 4d 中包含的 5 种特征峰分别为 Quinone、O=C—OH、C=O、C—O 和 C—OH。

通过对比图 4c 和 4d 可知, NC/rGO-1 中含有更少的对电化学性能有害的环氧基团, 具有更多能够与碱性电解液反应的羧基和醇羟基, 这非常有利于提升材料的电化学性能。

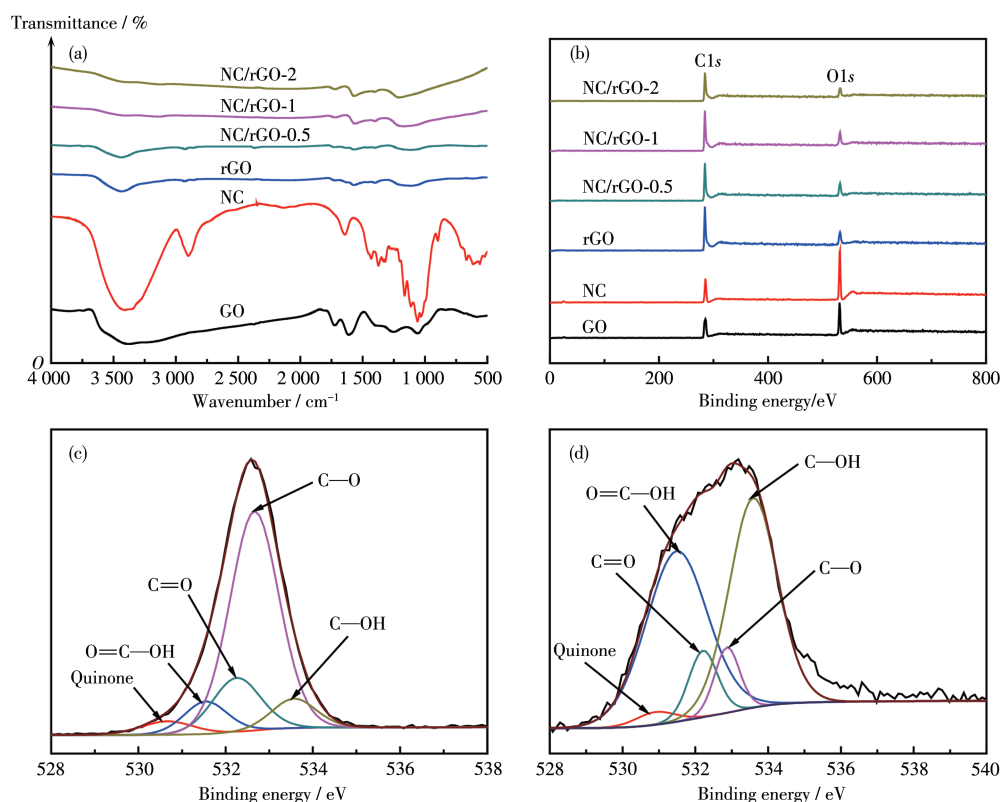


图 4 样品的(a) 红外光谱图和(b) XPS 全谱图; (c) GO 和(d) NC/rGO-1 的 O1s XPS 谱图

Fig.4 (a) Infrared spectra and (b) XPS spectra of the samples; O1s XPS spectra of (c) GO and (d) NC/rGO-1

表 2 由 XPS 分析得出的样品元素含量及碳氧比

Table 2 Elemental contents and C/O ratio obtained by XPS analysis of the samples

Sample	Atomic fraction of C / %	Atomic fraction of O / %	C/O ratio
GO	69.74	30.26	2.30
rGO	87.25	12.75	6.84
NC	58.31	41.69	1.39
NC/rGO-0.5	84.48	15.52	5.44
NC/rGO-1	86.25	13.75	6.27
NC/rGO-2	87.17	12.83	6.79

2.2 超级电容器的电化学性能

如图 5a 所示, 所有样品的 CV 曲线都呈类矩形形状, 这说明它们都具有良好的双电层电容特性。此外, 在相同扫描速率下 NC/rGO 的 CV 曲线积分面积更大, 说明其具有更好的储能能力。从图 5b 可知, 扫描速率高达 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, NC/rGO-1 的 CV 图仍能保持形状不变, 这表明其具有较强的电荷/离子

传输能力和良好的倍率能力。从图 5c 可知, NC/rGO 具有更长的放电时间, 这代表其在实际应用中具有更持久的工作时间。如图 5d 所示, 当电流密度增大到在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, NC/rGO-1 的 GCD 曲线仍能保持类等腰三角形, 且具有较小的电压降。这表明 NC/rGO-1 具有良好的电容特性和较小的电阻。

由图 6a 和 6b 可知, 在不同电流密度下, NC/rGO

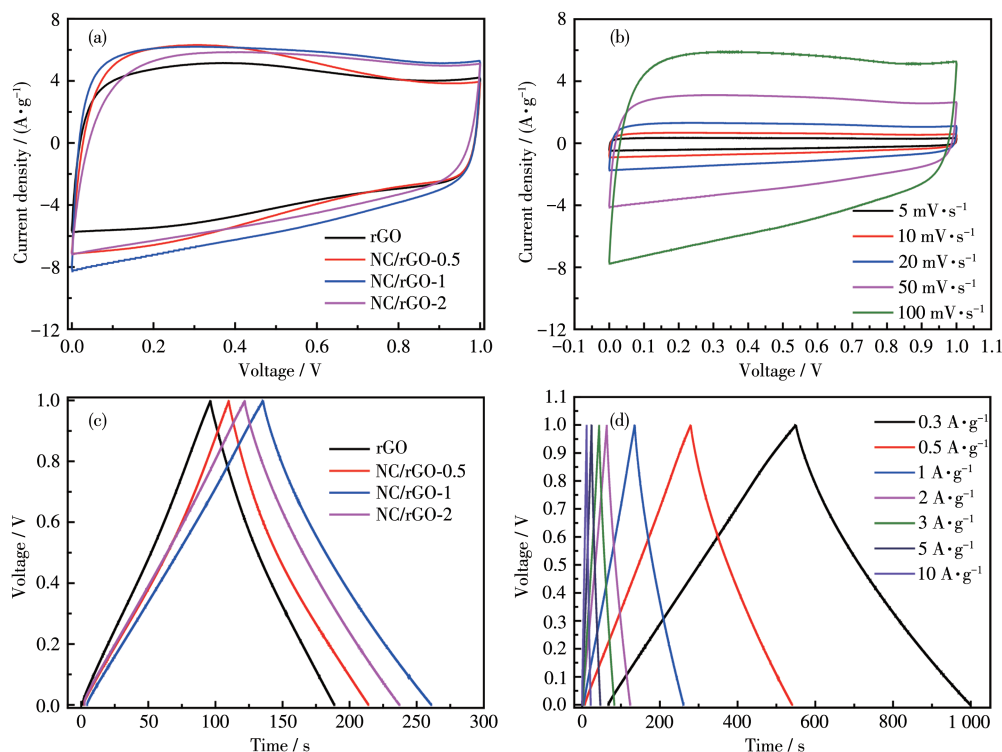


图5 (a) rGO和NC/rGO在 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的CV曲线; (b) NC/rGO-1在不同扫描速率下的CV曲线;
(c) rGO和NC/rGO在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的GCD曲线; (d) NC/rGO-1在不同电流密度下的GCD曲线

Fig.5 (a) CV curves of rGO and NC/rGO at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ scanning rate; (b) CV curves of NC/rGO-1 at different scanning rates;

(c) GCD curves of rGO and NC/rGO at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ current density; (d) GCD curves of NC/rGO-1 at different current densities

均具有优异的质量和体积比电容。尤为突出的是, NC/rGO-1的质量/体积比电容在 $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时高达 $269.33 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}/350.13 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, 当电流密度增加到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其质量/体积比电容仍为 $215.88 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}/280.65 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ (保留率80.15%), 这些值要远远大于其它碳基电极材料(表3)。而在相同的条件下, rGO的质量/体积比电容仅为 $192.66 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}/310.18 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $150.40 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}/242.14 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ (保留率为76.64%)。我们认为NC/rGO良好的比电容性能得益于其良好的孔径结构、较大的比表面积、丰富的含氧官能团以及较高的堆积密度。同时NC/rGO展现出了良好的倍率性能, 这是由于NC的引入提高了电解液对它的渗透程度, 还增加了其有效比表面积。由图6c可知, 在 $74.92 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, NC/rGO-1质量能量密度为 $9.33 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$; 在 $2411.00 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高质量功率密度下, 其质量能量密度仍可达 $6.98 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由图6d可知, 在 $97.39 \text{ W} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NC/rGO-1体积能量密度为 $12.13 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$; 在 $3134.30 \text{ W} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高体积功率密度下, 其体积能量密度仍可达 $9.06 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 。NC/rGO-1较高的质量/体积能量密度说明其具有良好的实际

应用前景。

如图6e所示, 低频区NC/rGO的斜率更大, 说明其具有更好的电荷储存行为和更小的电解质离子扩散电阻。这主要归功于NC有效地调节了其片层结构, 使得电解液在样品中能够快速地流通。在高频区域, NC/rGO都呈现出较小的半圆, 这说明它们的电荷转移电阻较小, 这有助于提高其电荷存储能力。从图6e中的插图可知, 水热反应有效地起到了还原样品的作用, 所有样品在高频区与X轴的截距都小于 1Ω , 这表明它们的内阻都很小。如图6f所示, 在 $0.01 \sim 10 \text{ Hz}$ 的频率范围内, NC/rGO的相位角明显大于rGO, 这意味着NC/rGO的介孔结构更有利于电解质离子的快速传输。以上分析结果表明, NC/rGO的内阻和电化学动力学性能得到了改善, 更加有利于电解质离子的快速移动。

如图7所示, 在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下经过10 000次GCD循环后, 基于NC/rGO-1的无黏合剂对称超级电容器可以提供 $202.9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比电容, 其比电容达到初始值的93.98%。NC/rGO-1较高的使用寿命说明其适用于超级电容器的实际应用, 而这得益于其致密

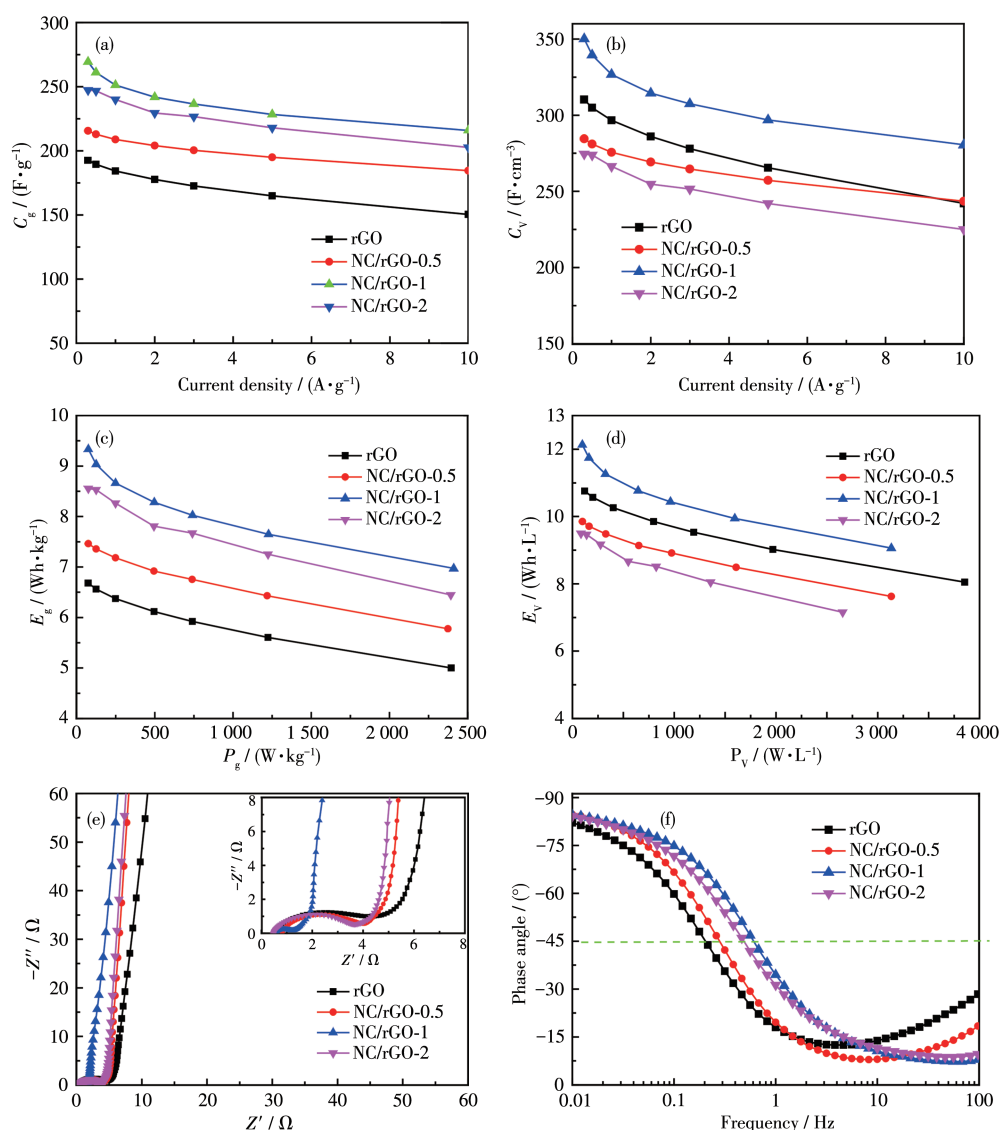


图6 rGO和NC/rGO在不同电流密度下的(a) 质量比电容和(b) 体积比电容; rGO和NC/rGO的(c) 质量Ragone图、(d) 体积Ragone图、(e) EIS谱图和(f) Bode图

Fig.6 (a) Gravimetric specific capacitances and (b) volumetric specific capacitance of rGO and NC/rGO at different current densities; (c) Gravimetric Ragone diagrams, (d) volumetric Ragone diagrams, (e) EIS spectra, and (f) Bode diagrams of rGO and NC/rGO

表3 不同石墨烯基电极的电化学性能

Table 3 Electrochemical properties of different graphene-based electrodes

Material	Electrolyte	Current density / (A·g ⁻¹)	C_g / (F·g ⁻¹)	C_v / (F·cm ⁻³)	Electrode system	Ref.
SGH	5 mol·L ⁻¹ KOH	1	165		Three	[31]
N-doped PCs	1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0.5		306	Two	[32]
PGF	6 mol·L ⁻¹ KOH	1		219	Two	[33]
HRGHs	1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1	260	312	Two	[34]
HrGO	1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1	232	273	Two	[35]
LTRGO	6 mol·L ⁻¹ KOH	0.5		226	Two	[36]
NC/rGO-1	6 mol·L ⁻¹ KOH	0.3	269	350	Two	This work

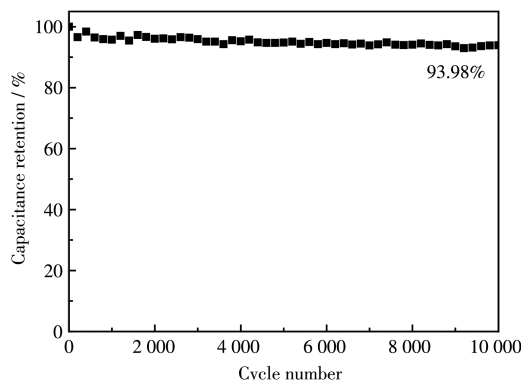


图7 NC/rGO-1在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下10 000次循环后容量保持率

Fig.7 Capacity retention of NC/rGO-1 after 10 000 cycles at $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ current density

的多孔结构在循环测试过程中没有发生坍塌,使其保持了良好的双电层电容性能。再者,NC/rGO-1表面的含氧官能团比较稳定,这保障了其赝电容的稳定输出。此外,在循环测试过程中,NC中储存的电解液会不断渗透到相邻的石墨烯片层中,这会不断增加NC/rGO-1的有效比表面积,为电化学反应的发生提供更多的活性位点。

3 结 论

以高浓度GO溶液作为反应前驱体,NC作为物理间隔物和电解液储存器,通过简单的一步水热法制备了NC/rGO复合材料。NC/rGO具有适中的比表面积、良好的孔径结构和较高的堆积密度,这使得其展现了良好的质量和体积电化学性能。基于NC/rGO-1的器件的质量和体积比电容分别为 $269.33\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0.3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)和 $350.13\text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($0.3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$),在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时电容保持率可达80.15%,表明其具有优异的倍率性能。此外,NC/rGO-1在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下经过10 000次GCD循环后显示出极好的循环性能(93.98%)。并且,基于NC/rGO-1的对称超级电容器还展现出了优秀的质量/体积比能量密度。

参考文献:

- [1]Yang B Y, Qian Z M, Howard S W, Vaughn M G, Fan S J, Liu K K, Dong G H. Global association between ambient air pollution and blood pressure: A systematic review and meta - analysis. *Environ. Pollut.*, **2018**,**235**:576-588
- [2]Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, **2012**,**488**(7411):294-303
- [3]Nechodom M, Schuetzle D, Ganz D, Cooper J. Sustainable forests, renewable energy, and the environment. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, **42**(1):13-18
- [4]刘虎, 杨东辉, 王许云, 韩宝航. 金属-有机框架衍生的中空碳材料及其在电化学能源存储与氧还原领域中的应用. *无机化学学报*, **2019**,**35**(11):1921-1933
- LIU H, YANG D H, WANG X Y, HAN B H. Metal-organic framework-derived hollow carbon materials for electrochemical energy storage and oxygen reduction reaction. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**,**35**(11): 1921-1933
- [5]吴凯, 张国俊. 能源与材料化学. *物理化学学报*, **2021**,**37**(11):7-9
- WU K, ZHANG G J. Energy and materials chemistry. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2021**,**37**(11):7-9
- [6]Choi J W, Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat. Rev. Mater.*, **2016**,**1**(4):16013
- [7]Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat. Chem.*, **2015**,**7**(1):19-29
- [8]杨磊, 武婷婷, 李宏强, 金碧玉, 何孝军. 用于高性能超级电容器的氮掺杂碳纳米网的制备. *无机化学学报*, **2021**,**37**(6):1017-1026
- YANG L, WU T T, LI H Q, JIN B Y, HE X J. Preparation of nitrogen-doped carbon nanonets for high-performance supercapacitors. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2021**,**37**(6):1017-1026
- [9]Xu T Z, Li Z W, Wang D, Zhang M R, Ai L F, Chen Z Y, Zhang J H, Zhang X G, Shen L F. A fast proton-induced pseudocapacitive supercapacitor with high energy and power density. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**,**32**:2107720
- [10]Asl M S, Hadi R, Salehghadimi L, Tabrizi A G, Farhoudian S, Babapoor A, Pahlevani M. Flexible all-solid-state supercapacitors with high capacitance, long cycle life, and wide operational potential window: Recent progress and future perspectives. *J. Energy Storage*, **2022**,**50**:104223
- [11]El-Kady M F, Shao Y L, Kaner R B. Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. *Nat. Rev. Mater.*, **2016**,**1**(7):16033
- [12]Li P, Wang W Y, Su F Y, Wang X Y, Zhang X L, Zheng X C. N-doped interconnected porous graphene as advanced electrode material for supercapacitors. *J. Alloy. Compd.*, **2022**,**893**:162218
- [13]Moreno - Fernandez G, Gomez - Urbano J L, Enterria M, Rojo T, Carriazo D. Correction: Flat-shaped carbon-graphene microcomposites as electrodes for high energy supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, **2020**,**8**(3):1486
- [14]Wang J, Xu Y L, Ding B, Chang Z, Zhang X G, Yamauchi Y, Wu K C W. Confined self-assembly in two-dimensional interlayer space: Monolayered mesoporous carbon nanosheets with in-plane orderly arranged mesopores and a highly graphitized framework. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**,**57**(11):2894-2898
- [15]Liu R N, Wang Y H, Wu X L. Two-dimensional nitrogen and oxygen Co-doping porous carbon nanosheets for high volumetric performance supercapacitors. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2020**, **295**: 109954
- [16]Kumar H, Sharma R, Yadav A, Kumari R. Recent advancement made in the field of reduced graphene oxide-based nanocomposites used in the energy storage devices: A review. *J. Energy Storage.*

- 2020,33:102032
- [17]Olabi A G, Abdelkareem M A, Wilberforce T, Sayed E T. Application of graphene in energy storage device—A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2021**,**135**:110026
- [18]Lin Y M, Su S Y, Wang R, Dai H M, Lai L Q, Jiang Y, Zhu X H. Hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide for supercapacitor electrode materials and the effect of added sodium alginate on its structure and performance. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2021**,**32**(22):26688-26699
- [19]Yi T, Zhao H Y, Mo Q, Pan D L, Liu Y, Huang L J, Xu H, Hu B, Song H N. From cellulose to cellulose nanofibrils—A comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils. *Materials*, **2020**,**13**(22):5062
- [20]Tian W G, Gao X X, Zhang J M, Yu J, Zhang J. Cellulose nanosphere: Preparation and applications of the novel nanocellulose. *Carbohydr. Polym.*, **2022**,**277**:118863
- [21]Miyashiro D, Hamano R, Umemura K. A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocellulose and carbon nanotubes. *Nanomaterials*, **2020**,**10**(2):186
- [22]Dutta S, Kim J, Ide Y, Kim J H, Hossain M S A, Bando Y, Yamauchi Y, Wu K C W. 3D network of cellulose-based energy storage devices and related emerging applications. *Mater. Horiz.*, **2017**,**4**(4):522-545
- [23]Ummartyotin S, Manuspiya H. An overview of feasibilities and challenge of conductive cellulose for rechargeable lithium based battery. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2015**,**50**:204-213
- [24]Klemm D, Kramer F, Moritz S, Lindstrom T, Ankerfors M, Gray D, Dorris A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**,**50**(24):5438-5466
- [25]Du X, Zhang Z, Liu W, Deng Y L. Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices—A review. *Nano Energy*, **2017**,**35**:299-320
- [26]Chen W S, Yu H P, Lee S Y, Wei T, Li J, Fan Z J. Nanocellulose: A promising nanomaterial for advanced electrochemical energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**,**47**(8):2837-2872
- [27]Habibi Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**(5):1519-1542
- [28]Fan S, Wei L, Liu X J, Ma W H, Lou C H, Wang J K, Zhang Y. High-density oxygen-enriched graphene hydrogels for symmetric supercapacitors with ultrahigh gravimetric and volumetric performance. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2021**,**46**(80):39969-39982
- [29]Luzi F, Puglia D, Sarasini F, Tirillo J, Maffei G, Zuorro A, Lavecchia R, Kenny J M, Torre L. Valorization and extraction of cellulose nanocrystals from North African grass: *Ampelodesmos mauritanicus* (Diss). *Carbohydr. Polym.*, **2019**,**209**:328-337
- [30]Kasiri N, Fathi M. Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2018**,**106**:1023-1031
- [31]Xu Y X, Sheng K X, Li C, Shi G Q. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS Nano*, **2010**,**4**:4324-4330
- [32]Xue B C, Wang X F, Feng Y, Chen Z M, Liu X Y. Self-template synthesis of nitrogen-doped porous carbon derived from rice husks for the fabrication of high volumetric performance supercapacitors. *J. Energy Storage*, **2020**,**30**:101405
- [33]Chao Y Z, Chen S B, Chen H Q, Hu X J, Ma Y, Gao W S, Bai Y X. Densely packed porous graphene film for high volumetric performance supercapacitor. *Electrochim. Acta*, **2018**,**276**:118-124
- [34]Ma H Y, Zhou Q Q, Wu M M, Zhang M, Yao B W, Gao T T, Wang H Y, Li C, Sui D, Chen Y S, Shi G Q. Tailoring the oxygenated groups of graphene hydrogels for high - performance supercapacitors with large areal mass loadings. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**(15):6587-6594
- [35]Zhou Q Q, Wu M M, Zhang M, Xu G C, Yao B W, Li C, Shi G Q. Graphene-based electrochemical capacitors with integrated high performance. *Mater. Today Energy*, **2017**,**6**:181-188
- [36]Chen S B, Gao W S, Chao Y Z, Ma Y, Zhang Y H, Ren N, Chen H Q, Jin L J, Li J G, Bai Y X. Low temperature preparation of pore structure controllable graphene for high volumetric performance supercapacitors. *Electrochim. Acta*, **2018**,**273**:181-190