新材料技术

对苯二酚增强纤维素/石墨烯电极的制备

陈鹏,徐朝阳

(南京林业大学,南京 210037)

摘要:目的 以纳米纤维素气凝胶为骨架,对苯二酚为增强相,并加入还原氧化石墨烯,制备纳米纤维 素/还原氧化石墨烯复合电极薄膜,将其应用于超级电容器。方法 采用超声处理制备纳米纤维素/氧化石 墨烯混合溶液;在高温高压的环境下,加入对苯二酚,采用水热合成法和冷冻干燥法制备纳米纤维素/ 还原氧化石墨烯气凝胶,并最终制成电极膜。结果 在纳米纤维素/还原氧化石墨烯复合气凝胶中,石墨 烯可将纳米纤维素均匀包裹,形成三维多孔网络结构;纳米纤维素/还原氧化石墨烯复合电极具有良好 的电化学性能,在1 mol/L的H₂SO₄溶液中,当电流扫描速率为1 mA/cm²时,超级电容器比面积电容 高达1.621 F/cm²,且在 2000 次循环测试后,电容保留率为 88.3%。结论 以纳米纤维素为基体制备的纳 米纤维素/还原氧化石墨复合电极具有良好的电化学性能,可以用作超级电容器电极。 关键词:气凝胶;纳米纤维素;石墨烯;对苯二酚;超级电容器

中图分类号:TQ352 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2019)15-0092-06 DOI:10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.15.015

Preparation of Hydroquinone Reinforced CNFs/RGO Electrodes

CHEN Peng, XU Zhao-yang

(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the cellulose nanofibers/reduced graphene oxide (CNFs/RGO) composite electrode film with CNFs aerogel as the skeleton, hydroquinone as the reinforcing phase and added with reduced graphene oxide, and to apply the film to the supercapacitor. CNFs/RGO solution was prepared by ultrasonic treatment. CNFs/RGO aerogel was prepared by hydrothermal synthesis and freeze-drying with hydroquinone added at high temperature and pressure, and the electrode film was finally made. In the CNFs/RGO composite aerogel, the graphene could evenly wrap the CNFs to form a three-dimensional porous network structure. The CNFs/RGO composite electrode had excellent electrochemical performance. In 1 mol/L H₂SO₄ solution, when the current scan rate was 1 mA/cm², the specific area capacitance of the supercapacitor was as high as 1.621 F/cm², and the capacitance retention rate was 88.3% after 2,000 cycles of testing. The CNFs/RGO composite electrode prepared with cellulose nanofibers as the substrate has excellent electrochemical performance and can be used as the supercapacitor electrode.

KEY WORDS: aerogel; cellulose nanofibers; grapheme; hydroquinone; supercapacitors

近年来,随着化石燃料的快速消耗,开发替代能 源储存系统以节约能源、缓解全球气候变化问题的需 求日益增长^[1]。超级电容器作为一种新型的电化学储 能装置,因其质量轻、功率密度大、电容大、充放电

收稿日期: 2019-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(31770607)

作者简介:陈鹏(1991-),男,南京林业大学硕士生,主攻生物质复合材料。

通信作者:徐朝阳(1979—),男,南京林业大学教授,主要研究方向为生物质复合材料。

速度快、工作温度范围广、寿命长、安全生产高、对 环境影响小等优点受到人们广泛关注^[2]。这些优越的 性能使其在电子汽车、备用储能设备、数字设备和 许多其他个人可穿戴设备等应用领域得到了广泛 应用^[3-5]。

气凝胶超级电容器由于其多孔结构而具有较高 的比电容,引起了人们的广泛关注[6]。纤维素作为地 球上资源较为丰富的生物高分子材料,其因纵横比 高、强度高、质轻、柔韧性及生物降解性优越,在可 穿戴设备领域得到了广泛探索[7]。石墨烯最初是由 Vivekchand 和 Stoller 用作超级电容器的电极材料^[8], 因其具有很多优点,如导电性高、机械强度优良、阻 力较低,最重要的是具有巨大的比表面积(高达267 m²/g), 被广泛研究。石墨烯层易于团聚的缺陷严重 影响了石墨烯基超级电容器的性能,限制了其应用发 展,因此,减小电解质离子的传输距离,提高石墨烯 的亲水性,是提高石墨烯电容器性能的有效途径^[9]。 利用纤维素良好的亲水性有助于提高石墨烯凝胶膜 的亲水性,为电解质离子提供扩散通道,因此,将石 墨烯集成到纤维素气凝胶中将会是提高超级电容器 性能的有效途径[10-11]。

研究拟利用 CNFs/RGO 气凝胶的三维多孔网络 结构,为离子和电子输运提供较大的电解质与电极接 触面积和较短的扩散长度,有望有效改善电极与电极 之间的可达性。同时,将对苯二酚作为活化剂和还原 剂,可以进一步提高气凝胶电极的电容量。此外,文 中尝试采用水热法制备 CNFs/RGO 气凝胶电极,该 方法制备过程简单易操作。采用 FE-SEM、X 射线衍 射(XRD)、FTIR 红外测试和 Raman 光谱对气凝胶 电极薄膜进行表征。采用循环伏安法、恒流充放电法 和电化学阻抗谱法对电极的电化学性能进行表征。

1 实验

1.1 材料

亚氯酸钠购自上海阿拉丁实业公司;对苯二酚购 自国药控股化学试剂有限公司;硫酸、过硫酸钾、高 锰酸钾、五氧化二磷、盐酸、乙酸、苛性钾、乙醇购 自南京化学试剂有限公司。上述试剂均为分析级,无 需进一步提纯。

1.2 CNFs 离心液的制备

以中国浙江丽水的毛竹为原料,将其研磨为竹粉,经80目筛子筛选,随后对其进行酸碱交替处理,制备 CNFs 悬浮液。具体实验步骤参照 Chen^[12]的 CNFs 悬浮液制备方法。取一定量的 CNFs 悬浮液超 声分散在去离子水中,质量浓度为 2 mg/mL,超声功 率为 960 W,超声时长为 1 h。采用离心机对上述离 心液进行离心,转速设为 8000 r/min,离心时间设置 为 30 min,最终取上层清液得到 CNFs 离心液。

1.3 RGO 气凝胶的制备

以天然石墨为原料,采用改进的 Hummers 方法 制备浓度为 2 mg/mL 的氧化石墨烯(GO)悬浮液, 具体操作步骤参照 William^[13]的 GO悬浮液制备方法。 取 20 mg 的 GO 悬浮液超声分散在去离子水中,加入 120 mg 对苯二酚后在磁力搅拌器中搅拌 1 h,使其均 匀,将所得溶液在 100 ℃、高压条件下还原 12 h,得 到 RGO 水凝胶。将 RGO 水凝胶洗涤过滤后置入 -25 ℃的冰箱中冷冻 12 h,最后使用冷冻干燥机 (XIANOU-10、南京先鸥生物科技有限公司,中国) 冷冻干燥,得到 RGO 气凝胶。

1.4 CNFs/RGO 电极膜的制备

将 20 mg GO 和 20 mg CNFs 分散在 20 mL 去离 子水中,对得到的混合溶液进行超声处理 45 min,随 后加入 120 mg 对苯二酚作为还原剂和活化剂,在 100 ℃下还原 12 h^[10]。然后,洗涤过滤得到 CNFs/RGO 复合水凝胶。最后,将 CNFs/RGO 水凝胶冻置入 -25 ℃的冰箱中冷冻 12 h,再进行冷干处理,得到 CNFs/RGO 气凝胶。将 CNFs/RGO 气凝胶在室温下, 以 0.2 MPa 压力压缩 30 min^[14],得到电极膜。

1.5 材料的表征与测试

1.5.1 电子扫描电镜

采用场发射扫描电镜(FE-SEM, S-4800, HITACHI, 日本), 在 5.0 kV 下对 CNFs、RGO 气凝 胶、CNFs/RGO 气凝胶电极薄膜的微观形貌和结构进 行了表征。样品在观察前进行干燥处理, 未喷金, 断 面采用撕裂方式获得, 电压一般为 5 kV, 可以依照 实际情况微调。

1.5.2 X射线衍射

使用 X 射线衍射分析 CNFs/RGO 气凝胶的特征。 测试前,先取若干的 CNFs/RGO 样品放于离心管中, 并在冷冻干燥机中干燥 48 h,除去样品中可能存在的 水分。利用 X 射线衍射分析仪(Ultima IV, Rigaku, Japan)测试样品。具体测试条件:射线源为 Cu-Ka, X 射线波长为 1.5406 nm;管压和管流分别为 40 kV, 30 mA;扫描范围 10°~70°,扫描速度为 5 (°)/min, 步进速度为 0.02°。

1.5.3 红外光谱测试

利用 FTIR 光谱仪 (Nicolet iS10, Thermo 电子公司,美国)检测样品的官能团。测试前,分别将 CNFs、GO 气凝胶、RGO 气凝胶和 CNFs/RGO 气凝胶压制成膜。

1.5.4 拉曼光谱测试

利用拉曼光谱仪(DXR型,美国Thermo Scientific

公司)对分子结构进行研究及物质进行鉴定。实验条件:激发波长为 532 nm,功率为 10 mW,测试范围 为 500~4000 cm⁻¹。

1.5.5 电化学测试

采用三电极测试系统(上海辰华 CHI660E 电化 学工作站),通过循环伏安法(CV)、恒流充放电法 (GCD)和电化学阻抗谱(EIS)测试,研究了超级 电容器电极的电化学性能。将获得的 CNFs/RGO 气 凝胶膜以 5,10,30,50,100 mV/s 等不同扫描速率 在-0.2~0.8 V电压窗口下测试。使用 GCD 测试气凝 胶电极的电容量和循环性能。利用 EIS 测试电极的阻 抗性能,频率范围为 0.01~100 kHz,测试的初始电位 设置为开路电压。

2 结果与讨论

2.1 复合气凝胶的微观形貌

CNFs、RGO 气凝胶和 CNFs/RGO 气凝胶的扫描 电镜见图 1。图 1a 为纳米纤维素的微观结构,纳米 纤维素的直径分布在 10~50 nm 间,并形成典型的多 孔网状结构。图 1b 为纯对苯二酚还原石墨烯气凝胶 的显微构造,可以看到其表面突起且不平整,存在如 波浪状起伏般的自然褶皱,该结构有利于促进快速电 子传递。由图 1c 可知,在气凝胶中,CNFs 和 RGO 互相包裹,形成三维网状立体结构^[15];与纯石墨烯气 凝胶的光滑表面相反,CNFs/RGO 气凝胶主要由 CNFs 和 RGO 组成,呈现纵横交错的形态。此外,从 图 1c 还可观察到 CNFs 导出的微孔结构,该结构 有助于为电解质离子提供扩散通道,从而提高电化学 性能^[16]。

2.2 复合气凝胶的 XRD 分析

CNFs、氧化石墨烯、RGO 气凝胶电极膜、 CNFs/RGO 气凝胶电极膜的 XRD 图谱见图 2。由图 2 可知, CNFs 特征峰集中在 2*θ*=15.5°和 21.7°, 对应于 (110)和(200)晶面,这归因于典型的纤维素 I 结 构^[17]。氧化石墨烯有一个 2*θ*=10.9°的特征峰,起源于 (002)晶面。RGO 气凝胶电极膜的 XRD 图谱中并 没有出现在 2*θ*=10.9°的峰值,而在 2*θ*=25.7°处出现了 一个范围较宽的衍射峰,这主要归因于(002)平面 的减少,表明了氧化石墨烯被高度还原^[18]。对于 CNFs/RGO 气凝胶电极膜,XRD 检测到 CNFs 和 RGO 等 2 组分的主要衍射峰,但衍射峰强度明显降低,是 由于 2 组分之间具有较强的协同作用。FTIR 测试进 一步证实了这一结果。

2.3 复合气凝胶的 FTIR 分析

CNFs, GO, RGO, CNFs/RGO 的红外光图谱见 图 3。由图 3 可知, 纤维素以 3326 cm⁻¹为中心的强



1.00 μm

b RGO气凝胶



c CNFs/RGO气凝胶

图 1 CNFs, RGO 气凝胶和 CNFs/RGO 气凝胶的 扫描电镜

Fig.1 SEM images of the CNFs aerogel, RGO aerogel and CNFs/RGO aerogel



图 2 CNFs, GO, RGO, CNFs/RGO 的 XRD 图谱 Fig.2 XRD patterns of CNFs, GO, RGO and CNFs/RGO

峰是由于羟基的拉伸造成的,以2896 cm⁻¹为中 心的较弱峰值归因于脂肪族 C—H 振动, 1640 cm⁻¹ 处的吸附带是由吸附水的 H—O—H 弯曲引起的, 1429 cm^{-1} 处的宽峰是由典型的— CH_2 弯曲引起的, 位于1026 cm⁻¹的峰值是由于C—O—C 吡喃糖环骨架 振动引起的^[19],以 896 cm⁻¹ 为中心的特征带是由变 形振动引起的。在 GO 红外光图谱中,位于 3197,1361 cm⁻¹处的特征峰分别归因于O—H的拉伸振动和变形 振动; 1043, 1280 cm⁻¹的特征峰是由烷氧基的 C—O 振动引起的, 1614 cm⁻¹处的峰是由芳香族 C=C 和吸 附水分子的振动引起的。与氧化石墨烯相比, RGO 红外谱图中所有与含氧基团相关的峰都被大大削弱, 这说明 RGO 的还原程度较高。在 CNFs/RGO 的混合 气凝胶的红外谱图中,纤维素和石墨烯的特征峰均 可观察到, 这表明在 CNFs/RGO 气凝胶中两者混合 均匀。





2.4 复合气凝胶的 Raman 分析

CNFs, GO, RGO, CNFs/RGO 气凝胶的拉曼图 谱见图 4。由纤维素拉曼光谱图可知,在 2890,1360, 1100,894 cm⁻¹处出现的典型条带是由—CH₂ 对称和 非对称伸缩模式和 C—O—C 平面对称伸缩引起的^[20]。 由氧化石墨烯拉曼分析结果可知,位于 1350,1590 cm⁻¹的强峰表明 D 能带和 G 能带的存在,D 能带和 G 能带分别是由二维六边形晶格中无序碳原子的 sp³ 振动和 sp²振动引起的。RGO 气凝胶中 G 能带移至接 近原始石墨的 1580 cm⁻¹处,证实了化学处理过程中 氧化石墨烯被高度还原。由 CNFs/RGO 气凝胶的拉 曼图谱可知,*I*_D/*I*_G 从 0.96 上升到 1.27,说明在 CNFs/RGO 气凝胶膜中,形成了新的 sp²石墨化结构, 氧化石墨烯得到了良好还原^[21]。



图 4 CNFs, GO, RGO, CNFs/RGO 气凝胶的拉曼图谱 Fig.4 Raman spectra of the CNFs, GO, RGO, CNFs/RGO aerogel

2.5 电化学分析

在电化学性能测试中,选用的电解液为1 mol/L 的 H₂SO₄。使用式(1)对 CV 曲线进行电容量的 计算^[22]。

$$C_{\rm A} == \frac{\int I \mathrm{d}V}{vs\Delta V} \tag{1}$$

式中: C_A 为电极片的面电容; $\int IdV$ 为使用 origin 软件积分得到的 CV 曲线面积; v为扫描速率; s为 电极面积, ΔV 为电压窗口。

电极在-0.2~0.8V 电压范围内,不同扫描速率下 测试得到的 CV 曲线见图 5。可以看出不同扫描速率 下, CNFs/RGO 电极的 CV 曲线均是对称的, 表现出 良好的电容性能。同时,通过计算发现,在 5 mV/s 的扫描速率下可以获得的最大面电容为 1621 mF/cm²。CNFs/RGO的GCD曲线见图 6,可知即使 在 10 mA/cm² 的大电流扫描速率下,电极的 GCD 曲 线依然保持对称,且电压降低几乎可以忽略不计。在1 mA/cm²的标准电流密度下,计算获得的最大电容为 1517 mF/cm²。在 50 mV/s 的扫描速率下, CNFs/RGO 电极与纯的 RGO 的 CV 曲线对比见图 7。由图 7 可 知, CNFs/RGO 的曲线明显比纯的 RGO 拥有更大的 CV 积分面积,这可能是因为引入的纤维素增大了石 墨烯片层间的间距,从而缓解了石墨烯的团聚,并因 此增大了石墨烯的比表面积,进而使得电解液可以更 好地浸润电极材料。纤维素/石墨烯气凝胶电极分别 在两电极和三电极体系下的 EIS 图谱以及三电极下 的拟合电路见图 8, 其中欧姆电阻主要与电解质的离 子电阻和电极材料的电阻有关。CPE 属于双层电容, 而界面电荷转移电阻(Ret)反映的是电极-电解质界 面的电子电阻和离子电阻。Zw与离子从电解质向电极 材料的扩散密切相关,45°左右的曲线进一步论证了

电极优越的电化学性能。CNFs/RGO的循环稳定性见图 9,可知在 20 mA/cm²的电流密度下循环 2000次后,纤维素/石墨烯气凝胶依然保持了 88.3%的电容量,这表明该气凝胶电极具有较为良好的循环稳定性。



图 5 CNFs/RGO 在不同扫描速率下的 CV 曲线 Fig.5 CV curve of CNFs/RGO under different scan rates



图 6 CNFs/RGO 在不同电流密度下的 GCD 曲线 Fig.6 GCD curve of CNFs/RGO under different current densities



图 7 RGO 和 CNFs/RGO 在 50 mV/s 下的 CV 曲线对比 Fig.7 Comparison of CV curves of RGO and CNFs/RGO at 50 mV/s



图 8 CNFs/RGO 在不同体系下的 EIS 曲线 Fig.8 EIS curves of CNFs/RGO in different systems



图 9 CNFs/RGO 的循环稳定性 Fig.9 Cycle stability of CNFs/RGO

3 结语

采用化学机械法制备纳米纤维素,将其作为基底 材料,通过水热法制备了 CNFs/RGO 气凝胶电极, 并得出以下结论。

1)在石墨烯的还原过程中,使用对苯二酚为还 原剂,可以使石墨烯高度还原,且有利于提高复合气 凝胶的导电性。

2) 在复合气凝胶中, CNFs 和 RGO 混合均匀、 互相包裹,形成三维网状立体结构;纳米纤维素的加 入有助于解决石墨烯团聚问题,并为复合气凝胶电极 电解质离子提供扩散通道。

3)CNFs/RGO 气凝胶电极具有良好电化学性能, 在扫描速率为 5 mV/s 时,面积比电容达到了 1517 mF·cm⁻²,是良好的超级电容器电极。

参考文献:

 WU S, CHEN W, YAN L. Fabrication of a 3D MnO₂/Graphene Hydrogel for High Performance Asymmetric Supercapacitors[J]. Chemistry of Materials, 2014, 2: 2765–2772.

- [2] XIE X, ZHANG C, YANG Q. The Development of Electrode Materials for Supercapacitors[J]. Chemical Industry and Engineering, 2014, 31(1): 63-71.
- [3] PETER J H, MOJTABA M S, ISOBEL F, et al. Energy Storage in Electrochemical Capacitors: Designing Functional Materials to Improve Performance[J]. Energy & Environmetal Science, 2010, 3: 1238—1251.
- [4] WENG Z, SU Y, WANG D W, et al. Graphenecellulose Paper Flexible Supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 5: 917–922.
- [5] SHAO Y L, MAHER F. Mousaviae and Richard B. Kaner. Graphene-based Materials for Flexible Supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44: 3639–3665.
- [6] SI W, WU X Z, ZHOU J, et al. Reduced Graphene Oxide Aerogel with High-rate Supercapacitive Performance in Aqueous Electrolytes[J]. Nano Express, 2013, 8: 247–254.
- [7] STOLLER MD, PARK S, ZHU Y, et al. Graphene-based Ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498—502.
- [8] VIVEKCHAND S R C, ROUT C S, SUBRAHMANYAM KS, et al. Graphene-based Electrochemical Supercapacitor[J]. Journal of Chemical Science, 2008, 120(1): 9–13.
- [9] XU Z Y, ZHOU H. Facile Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Trimethyl Chlorosilane-coated Cellulose Nanofibres Aerogel for Oil Absorption[J]. IET Nanotechnology, 2017, 8(11): 929–934.
- [10] WU Z Y, LI C, LIANG H W, et al. Ultralight, Flexible, and Fire-resistant Carbon Nanofiber Aerogels from Bacterial Cellulose[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(10): 2925-2929.
- [11] 祝晓,魏晓奕,李积华,等.纳米纤维素的应用研究 进展[J]. 化工新型材料,2015,43(2):212—217.
 ZHU Xiao, WEI Xiao-yi, LI Ji-hua, et al. Research on Application of Nano-crystalline Cellulose[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(2):212—217.
- [12] CHEN W S, YU H P, LIU Y X. Preparation of Millimeter-long Cellulose Nanofibers with Diameters of 30-80 nm from Bamboo Fibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86: 453-461.

- [13] WILLIAM S, HUMMERS J R. Richard Preparation of Graphitic Oxide[J]. Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [14] 梁敏, 王羽, 宋树鑫, 等. 生物可降解高分子材料在 食品包装中的应用[J]. 塑料工业, 2015, 43(10): 1—5.
 LIANG Min, WANG Yu, SONG Shu-xin, et al. Application of Biodegradable Maerials in Food Packaging[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(10): 1—5.
- [15] 罗福生,邵庆益,周宝艳,等.硼磷掺杂小直径单壁 碳纳米管的第一性原理研究[J].原子与分子物理学 报,2014,31(1):117—121.
 LUO Fu-sheng, SHAO Qing-yi, ZHOU Bao-yan, et al. First-principles Study on the Boron-phosphorus Doping Small Diameter Carbon Nanotubes[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2014, 31(1): 117—121.
- [16] WANG Z, TAMMELA P, STROMME M, et al. Cellulose-based Supercapacitors: Material and Performance Considerations[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(18): 30.
- [17] 钱少平. 竹纳米纤维素晶须增强聚乳酸复合材料界 面结合及强化机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016. QIAN Shao-ping. Toughen Mechanism and Interphase Interaction of Bamboo Cellulose Nanowisker Reinforced Poly (Lacti Acid) Composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [18] PATIL D S, PAWAR S A, HWANG J, et al. Silver Incorporated PEDOT: PSS for Enhanced Electrochemical Performance[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 42: 113—120.
- [19] PARK M S, KANG Y M, WANG G X, et al. The Effect of Morphological Modification on the Electrochemical Properties of SnO₂ Nanomaterials[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18: 455–461.
- [20] HABIBI Y, LUCIA L A, ROJAS, O J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-assembly, and Applications[J]. Chemical Reviews, 2010, 6(6): 3479–3500.
- [21] DU A, ZHOU B, ZHANG Z H, et al. A Special Material or a New State of Matter: a Review and Reconsideration of the Aerogel[J]. Materials, 2013, 6(3): 941—968.
- [22] ROMAN M, WILLIAM W T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(5): 1671—1677.