

一步法制备三维还原氧化石墨烯/NiO 超级电容器 电极材料及其性能研究

曾燕飞, 辛国祥, 布林朝克, 张邦文

(内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 包头 014010)

摘 要: 本研究以氧化石墨烯分散液(GO)和硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为前驱体, 通过一步水热法制备自支撑三维还原氧化石墨烯/NiO 复合电极材料(3D rGO/NiO)。用 XRD 和 SEM 等分析结果表明, 纳米 NiO 颗粒均匀分散在三维多孔石墨烯表面。当 GO 与 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量比为 1 : 4 时, 3D rGO/NiO 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下比电容可达 $1208.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 当电流密度从 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 复合电极材料电容保持率高于 72.6%; 在电流密度为 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下进行恒流充放电循环测试 10000 次后, 其比电容仍然保持为初始比电容的 93%, 表明该复合电极材料具有良好的倍率性能和循环稳定性能。3D rGO/NiO 复合电极材料具有比纯 NiO 或 rGO 更优异的电化学性能。

关 键 词: 三维石墨烯; 氧化镍; 超级电容器; 水热法, 电化学性能

中图分类号: O646 文献标识码: A

One-step Preparation and Electrochemical Performance of 3D Reduced Graphene Oxide/NiO as Supercapacitor Electrodes Materials

ZENG Yan-Fei, XIN Guo-Xiang, BULIN Chao-Ke, ZHANG Bang-Wen

(School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: In this study, by using dispersions of graphene oxide (GO) and nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) with different ratios as precursors, three-dimensional self-supported reduced graphene oxide/NiO composites (3D rGO/NiO) were prepared via a one-step hydrothermal method. The analysis results (XRD, SEM, *etc*) indicate that NiO nanoparticles are homogeneously dispersed on the surface of graphene layers. The specific capacitance of 3D rGO/NiO composite reaches $1208.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ when the mass ratio of GO and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is 1 : 4. With the current density increasing from 0.2 to $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the specific capacitance retention of this composite is higher than 72.6%. After 10000 cycles, the specific capacitance of 3D rGO/NiO at a current density of $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ remained at 93% of the initial specific capacitance. All of these demonstrated that the composite possesses good rate capability and cycle stability. The 3D rGO/NiO composite has excellent electrochemical performances when compared with pure NiO or rGO, which is attributed to the synergistic effect between NiO and rGO.

Key words: three-dimensional graphene; nickel oxide; supercapacitor; hydrothermal method; electrochemical properties

收稿日期: 2018-01-29; 收到修改稿日期: 2018-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(51164026); 内蒙古自治区自然科学基金(2017BS0508); 内蒙古科技大学创新基金(2016QDL-B01)
National Natural Science Foundation of China (51164026); The Inner Mongolia Autonomous Region Natural Science Foundation (2017BS0508); Innovation Fund of Inner Mongolia University of Science and Technology (2016QDL-B01)

作者简介: 曾燕飞(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: 610032926@qq.com

通讯作者: 张邦文, 教授. E-mail: bangwenz@126.com

超级电容器根据储存机理的不同可以分为电荷积累的双电层电容电容器和可逆电化学反应的赝电容电容器。其中碳材料是非常典型的双层电容的电极材料, 而金属氧化物和导电聚合物多作为赝电容电极材料, 最近, 大量的研究集中于具有高能量密度的赝电容电容器。在赝电容电极材料之中, 过渡金属氧化物及氢氧化物如 Co_3O_4 ^[1]、 NiO ^[2]、 V_2O_5 ^[3]、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ^[4] 由于具有多变的化学价态、较宽的电位窗口和资源丰富的优点而被广泛研究。其中 NiO 由于理论比电容高($2584 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)、化学热稳定性好和成本低而被用做超级电容器赝电容电极材料。最近, Han 等^[5]制备的多孔 NiO 结构在电流密度为 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容达 $324 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 NiO 除了用做超级电容器电极材料外还与其他材料复合作为超级电容器电极材料, 如 Li 等^[6]通过简单逐层组装制备多孔 $\text{NiO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料, 其比电容在电流密度为 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时达到 $1338 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。然而, NiO 被功率性低、循环稳定性不理想、导电性差和比表面积低等缺点限制了其在超级电容器中的使用。为解决这些问题, 将 NiO 与其他高导电材料(如石墨烯、多孔碳)进行复合成为了研究的热点^[7-8]。

三维多孔石墨烯具有比二维石墨烯更大的比表面积和更高的电导率^[9]。此外, 电解液离子和电子在三维多孔石墨烯中能够实现快速扩散和传递^[10]。然而, 其电极能量密度低, 无法满足使用需求。因此, 尝试将 NiO 纳米颗粒与三维石墨烯进行复合来制备超级电容器电极材料^[11]。如 Zhou 等^[12]通过化学气相沉积制备的三维石墨烯/ NiO 的复合电极材料比电容在 $0.67 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下达到 $119.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但是这些电极制备工艺都较为繁琐。

本文通过水热合成法, 一步制成三维还原氧化石墨烯/ NiO 复合电极材料($3\text{D rGO}/\text{NiO}$)。氧化石墨烯分散液(GO)和硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为复合电极材料制备的前驱体; 甲醇作为还原剂。该方法有如下优点: (a) 制备工艺简单、环境友好和低成本; (b) $3\text{D rGO}/\text{NiO}$ 电极材料具有多孔结构, 不仅增大了电解液离子的接触面积, 且有利于电解液离子和电子的吸附和脱附。制备获得的 $3\text{D rGO}/\text{NiO}$ 复合电极材料无需使用分散剂和聚合物粘结剂, 可直接作为超级电容器的电极, 为超级电容器电极的制备提供了新的思路。

1 实验方法

1.1 $3\text{D rGO}/\text{NiO}$ 的合成

首先量取三份 5 mL GO ($10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 备用。准

备三个 25 mL 烧杯(编号为 1#、2#和 3#), 量取三份 10 mL 甲醇分别倒入 1#、2#、3#烧杯内; 按 $\text{GO}:\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比 $1:1$ 、 $1:4$ 和 $1:6$ (rGO 与 NiO 质量比分为 $17:10$ 、 $4:10$ 、 $3:10$)称取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并分别溶解于 1#、2#、3#烧杯内, 超声 5 min ; 称取三份 294 mg 柠檬酸钠溶解于少量水中, 分别加入 1#、2#、3#烧杯内; 将最初量取的三份 GO 分散液边超声边缓慢加入到 1#、2#、3#烧杯内, 超声 30 min 。将得到的混合液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜内, 在 180°C 温度下反应 6 h 。反应结束后冷却至室温, 将获得的三组 $3\text{D rGO}/\text{NiO}$ 复合材料气凝胶分别浸泡于 500 mL 去离子水中 12 h ; 然后在 -40°C 冷冻干燥 24 h ; 最终得到三组 $3\text{D rGO}/\text{NiO}$ 电极材料, 分别命名为 $3\text{D rGO}/\text{NiO}-1$ 、 $3\text{D rGO}/\text{NiO}-2$ 和 $3\text{D rGO}/\text{NiO}-3$ 。 $3\text{D rGO}/\text{NiO}$ 的制备示意图如图 1 所示。另外, 制备三维还原氧化石墨烯气凝胶(3D rGO)时不加入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 制备纯 NiO 颗粒时不加入 GO , 其他条件相同。

1.2 电化学性能测试

将三维电极片用 10 MPa 压力压至 $2 \text{ cm}\times 1.5 \text{ cm}$ 泡沫镍上做成电极片。以电极片为工作电极, 铂片为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极进行三电极体系测试其电化学性能, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液为电解液, 电位窗口为 $0\sim 0.6 \text{ V}$, 测试各个样品的循环伏安曲线(CV)和恒流充放电曲线(GCD)。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

图 2(a)为 3D rGO 、 NiO 和 $3\text{D rGO}/\text{NiO}-2$ 的 XRD 衍射图谱, 曲线 3D rGO 在 $2\theta=25.3^\circ$ 有一个明显的衍射峰, 这归因于石墨烯的(002)晶面衍射, 在曲线 $3\text{D rGO}/\text{NiO}-2$ 也出现了该峰^[13], 但峰衍射强度较弱, 这是因为石墨烯片层中成功引入了 NiO 纳米颗粒。曲线 NiO 和 $3\text{D rGO}/\text{NiO}-2$ 的衍射峰 $2\theta=37.4^\circ$ 、

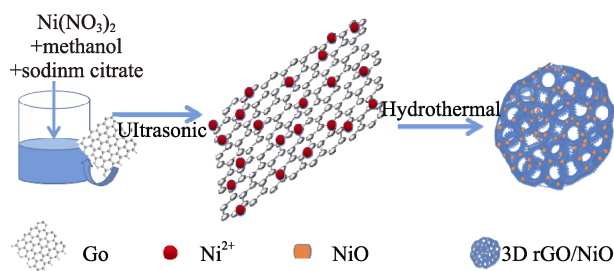


图 1 $3\text{D rGO}/\text{NiO}$ 复合电极材料的制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of $3\text{D rGO}/\text{NiO}$ composite

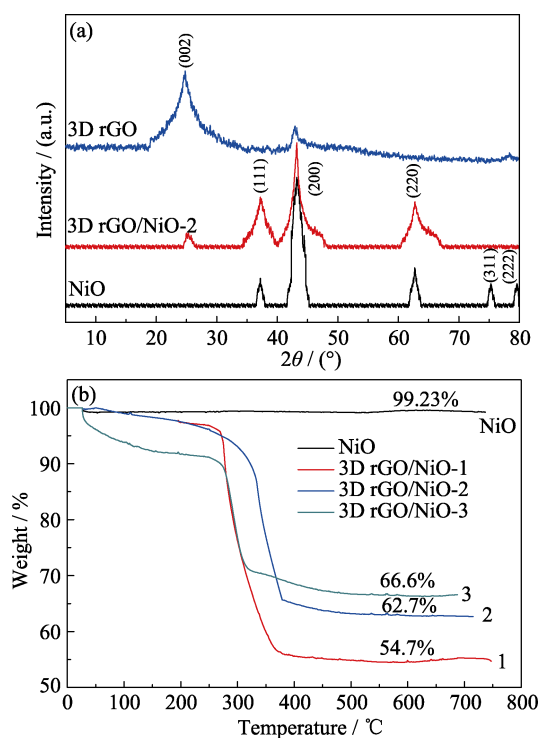


图 2 样品的 XRD 图谱(a)和 TGA 曲线(b)
Fig. 2 XRD patterns (a) and TGA curves (b) of samples

43.3°和 62.4°分别对应(111)、(200)和(220)晶面,与体心立方 NiO 的标准 XRD 图谱(JCPDS: 43-1477)相一致^[14]。说明 rGO 并没有改变 NiO 自身结构。NiO、3D rGO/NiO 的 TGA 曲线如图 2(b)所示,可以看出,纯 NiO 失重在整个升温过程不明显,而 3D rGO/NiO 在 60°C~350°C 有较为明显的失重现象,这是由于复合材料中的石墨烯骨架与空气中的氧气发生氧化还原反应生成 CO₂ 而引起的。当温度继续升高,复合样品中的石墨烯基本分解完,样品中的主要成分为 NiO。由 TGA 曲线可知, NiO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2 和 3D rGO/NiO-3 中的 NiO 含量分别为 99.23%、54.7%、62.7%和 66.6%。

图 3 为 BET 氮气吸附/脱附测试,描述了 3D rGO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2 和 3D rGO/NiO-3 的比表面积和孔径分布情况。3D rGO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2 和 3D rGO/NiO-3 的 BET 比表面积和总孔体积如表 1 所示。图 3(a)为 3D rGO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2 和 3D rGO/NiO-3 的氮气吸附/脱附等温线,其中滞后环都在 0.4~1.0 p/p_0 范围内,这些等温线属于介孔材料的吸附等温线(IV 类)^[15],说明在复合材料中存在介孔。图 3(b)为 3D rGO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2 和 3D rGO/NiO-3 的孔径分布曲线,3D rGO/NiO 中的孔径随 NiO 含量的增加而增大。当电极材料的孔径增大到一定值时,它的某些性能(如 3D rGO/NiO 的机械强度和

电化学性能)将会减弱。从表 1 可以看出, 3D rGO/NiO 随着 NiO 颗粒含量增加,复合电极的比表面积逐渐减小,这也会影响到复合电极材料的某些性能(如机械强度和电化学性能)。3D rGO/NiO 的三维结构可以给电解液离子在复合电极材料中提供更多的扩散路径,提高了活性物质的利用率,因此,类似结构的电极能够极大地改善超级电容器的电化学性能。

图 4(a)~(d)分别为 3D rGO/NiO-2 的 XPS 全扫图谱、C1s 峰的拟合图谱、Ni2p 峰的拟合图谱和 O1s 峰的拟合图谱。从图 4(a)中显示了 C、O、Ni 元素。图 4(b) C1s 图谱中,出现了 C-C/C=C、C-O、C=O 和 HO-C=O 四个拟合峰,它们的结合能分别为

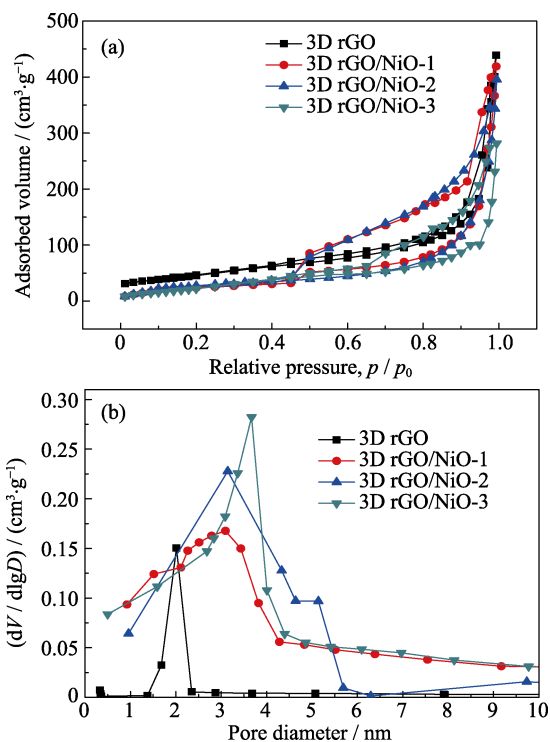


图 3 3D rGO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2 和 3D rGO/NiO-3 的氮气吸附/脱附等温线(a); 3D rGO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2 和 3D rGO/NiO-3 的孔径分布曲线(b)
Fig. 3 N₂ absorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of 3D rGO, 3D rGO/NiO-1, 3D rGO/NiO-2 and 3D rGO/NiO-3 samples

表 1 3D rGO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2 和 3D rGO/NiO-3 的表面性能

Table 1 Surface properties of 3D rGO, 3D rGO/NiO-1, 3D rGO/NiO-2 and 3D rGO/NiO-3

Sample	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
3D rGO	239.0	0.383
3D rGO/NiO-1	227.8	0.351
3D rGO/NiO-2	222.0	0.306
3D rGO/NiO-3	190.7	0.293

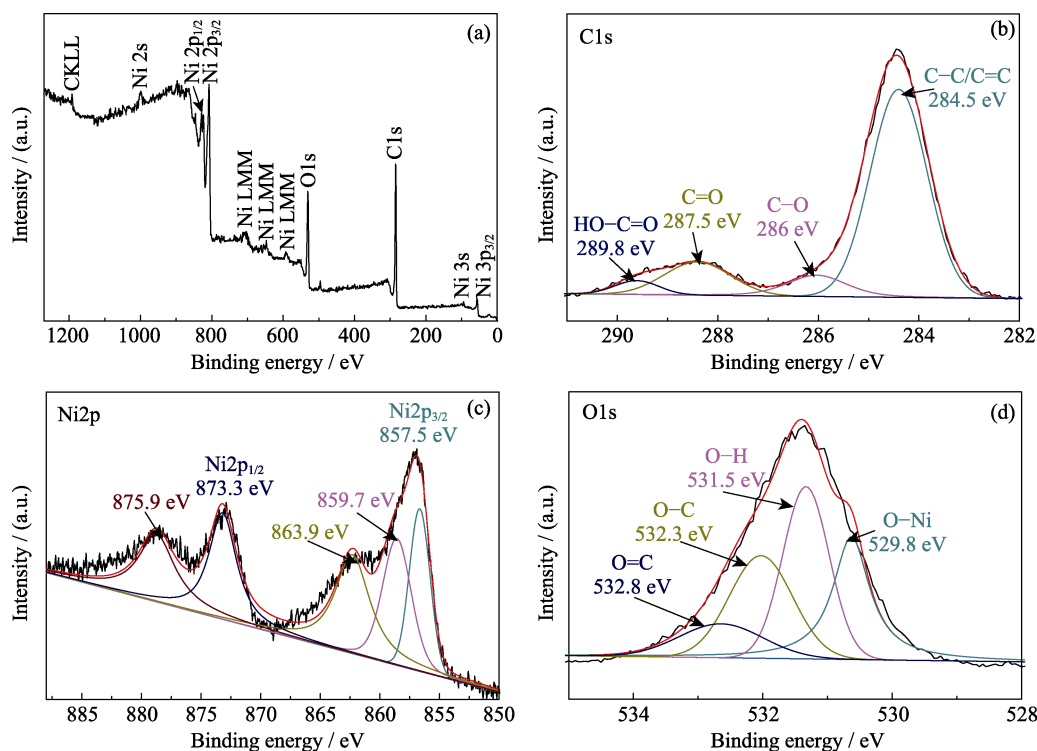


图 4 样品 3D rGO/NiO-2 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of sample 3D rGO/NiO-2

284.5、286、287.5 和 289.8 eV^[16], 表明 3D rGO/NiO-2 中石墨烯片层上仍然残留含氧官能团。图 4(c) 显示的是 Ni2p 图的五个拟合峰: 2p_{3/2} (857.5 eV)、卫星峰(859.7 和 863.9 eV)、2p_{1/2} (873.3 eV) 和卫星峰(875.9 eV)。Ni 的 2p_{3/2} 峰和 2p_{1/2} 峰之间的能量差为 15.8 eV, 这证明存在 NiO^[17-18]。由于量子尺寸效应^[19], NiO 量子点表面的许多点缺陷可以成为氧和水蒸气的吸附点, 从而使 Ni2p 的峰比参考文献中相同的 Ni2p 的谱峰更宽^[20]。此外, Ni2p 结合能的增加是基于强 π - π 共轭作用以及 NiO 颗粒和石墨烯表面氧基之间氧桥作用的影响。在图 4(d)中, O1s 图谱中在 529.8 eV 处拟合出 Ni-O 峰, 且还拟合了 O-H、O-C 和 O=C 峰, 它们结合能分别为 531.5、532.3 和 532.8 eV。

图 5(a)~(d)是 3D rGO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2 和 3D rGO/NiO-3 的 SEM 照片, 外观均为圆筒海绵状(左下插图)。图 5(a)可以看出 3D rGO 以三维互连的石墨烯纳米片为导电骨架并具有开孔的通道, 能够为电解质离子和电子提供传质通道, 使电极活性材料与电解液的接触更充分, 此外, 3D rGO 的孔壁很薄, 在分子间力作用下片层之间偶尔会发生重叠。从图 5(b)~(d)中可见, NiO 分布在石墨烯纳米片骨架上, 形成的三维孔洞都比 3D rGO 大, 其中 3D rGO/NiO-3 形成的孔洞最大。对比图 5(b)~(d)图发现, 3D rGO/NiO-1 的 NiO 含量较少, 3D rGO/

NiO-3 的 NiO 含量较多, 3D rGO/NiO-2 的 NiO 含量介于两者之间。NiO 颗粒都沿三维骨架均匀生长, 有利于电子及时传导和电解液中的 OH⁻离子渗入 3D rGO/NiO 内部发生氧化还原法拉第电容反应, 可以更好地发挥 NiO 的赝电容性能。图 5(c)右上插图放大照片。图 5(e)为 3D rGO/NiO-2 的 TEM 照片, 插图是选区电子衍射(SAED)照片, 从图 5(e)可以看到 NiO 颗粒附着在石墨烯片层上。三个强衍射环分别对应 NiO 的(111)、(200)和(220)晶面^[21], 这与 XRD 图谱的结果一致。图 5(f)出现了明显的晶格条纹, 间距为 0.242 nm, 对应 NiO 的(111)晶面^[22]。

2.2 电化学性能分析

图 6 是样品电极的 CV、GCD、倍率性能曲线和循环寿命曲线。其中图 6(a)为 3D rGO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2、3D rGO/NiO-3 和 NiO 在 10 mV·s⁻¹ 扫描速率下的循环伏安曲线, 计算其比电容分别是 266.45、963.7、1166.7、763.2 和 448.8 F·g⁻¹。3D rGO/NiO 和 NiO 在 0.37/0.54 V 处出现的氧化还原峰归因于 NiO 赝电容反应: $\text{NiO} + \text{OH}^{-1} \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^{-}$ 。由峰的大小判断, 3D rGO/NiO-2 的电化学可逆活性高于 3D rGO/NiO-1 和 3D rGO/NiO-3。图 6(b)为 3D rGO/NiO-2 电极在 2、10、20、30、50 和 100 mV·s⁻¹ 扫描速率下的 CV 曲线, 计算其比电容分别是 1267.9、1166.7、1116.2、979.6、

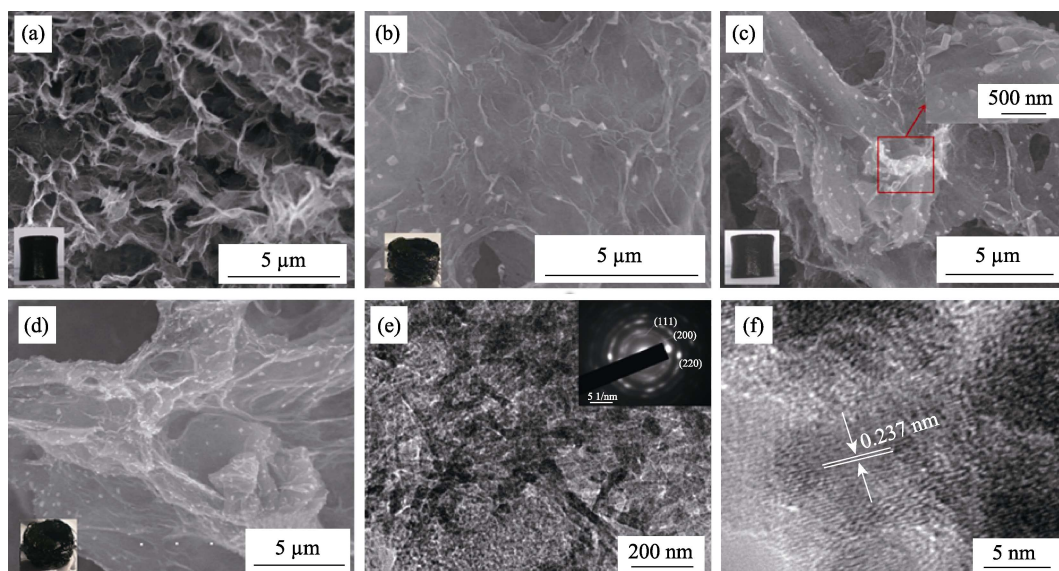


图 5 3D rGO(a)、3D rGO/NiO-1(b)、3D rGO/NiO-2(c)及 3D rGO/NiO-3(d)的 SEM 照片(左下为样品照片, (c)中右上插图为红框中的放大照片); 3D rGO/NiO-2 的 TEM(e)、HRTEM(f)和 SAED ((e)中插图)照片

Fig. 5 SEM images of 3D rGO (a), 3D rGO/NiO-1(b), 3D rGO/NiO-2(c), 3D rGO/NiO-3(d) with the inserts (left bottom) showing the samples photographs and the right top one in (c) showing the magnified image in red square, and TEM (e) and HRTEM (f) images of 3D rGO/NiO-2 with the insert in (e) showing SAED image

957.3 和 $942.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 可以发现, 随着扫描速率的增加, 阳极峰位正向移动, 阴极峰位向负向移动, 速率越高, 这一现象就越明显。图 6(c)表示 3D rGO/NiO 电极在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的 GCD 曲线, 计算它们的比电容分别为 942.7、1208.8 和 $756.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 根据这一现象可以推断, 随着硝酸镍含量的增加, 赝电容贡献增大, 3D rGO/NiO 的比电容会随之增加, 当硝酸镍比例超过某一数值时, 三维石墨烯结构遭到严重破坏, 同时金属氧化物发生团聚, 材料内部的化学活性位点减少, 进而导致比电容降低。与图 3 材料 BET 分析结合可知, 在本实验中氧化物纳米颗粒在三维还原氧化石墨烯上的含量对复合电极材料电化学性能的影响要比比表面积对其的影响更显著。图 6(d)为 3D rGO/NiO-2 在不同电流密度 0.2、0.4、0.5、1、4 和 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的恒流放电曲线, 通过计算得到他们的比电容分别为 1378.7、1367.2、1297.2、1208.8、1156.2 和 $1109.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。大电流下比电容发生衰减的原因可能是随着电流强度的增加, 3D rGO/NiO 的法拉第氧化还原反应速度也将会加快, 在电极活性材料与电解液之间的界面发生剧烈传质, 从而导致界面中的 OH^- 浓度快速下降, 而电解液中的 OH^- 来不及扩散至界面处, 限制了 3D rGO/NiO 的表面赝电容^[23]。虽然大电流密度下进行恒流放电会导致比电容下降, 但仍然保持较高数值, 这得益于 3D rGO/NiO 三维连续骨架和弥散的金属氧化物颗粒独特的结构。图 6(e)为 3D rGO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2、3D rGO/NiO-3 和 NiO 电

极的倍率性能图, 电流密度从 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, 3D rGO/NiO-2 复合电极材料电容保持率高于 72.6%。倍率性能结果表明, 电极材料随着放电电流密度的增大, 比电容逐渐减小。在相同的电流密度下 3D rGO/NiO 的比电容高于 3D rGO 和 NiO, 3D rGO 和 NiO 的协同作用使得 3D rGO/NiO 具有良好的电化学活性。丰富的多孔三维结构缩短了电解质离子的扩散长度, 并确保有足够的电解质离子快速接触到 NiO 表面并在高电流密度下发生法拉第反应, 使复合电极具有优异的电化学性能。图 6(f)是 3D rGO/NiO-2 在电流密度为 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下持续恒流充放电 10000 次的循环寿命曲线, 比电容从最初的 $1109.6 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $1040 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环保持率达到 93%, 3D rGO/NiO 高循环保持率得益于独特的三维多孔结构以及 3D rGO 与 NiO 纳米颗粒的协同作用。

3 结论

通过一步水热法制备了一种新型的 3D rGO/NiO 复合电极材料。结合了石墨烯材料的理想双电层和 NiO 的氧化还原活性, 具有独特的三维多孔结构, 同时克服了 NiO 导电性差、石墨烯容易团聚等缺陷, 有利于 NiO 反应生成电子的快速传递, 实现了电解液离子的快速扩散, 可以作为理想的超级电容器电极材料。由于电极制备操作简单以及可用原料来源广泛, 所以这种复合电极材料在制备环境友好型超级电容器电极方面具有潜在应用价值。

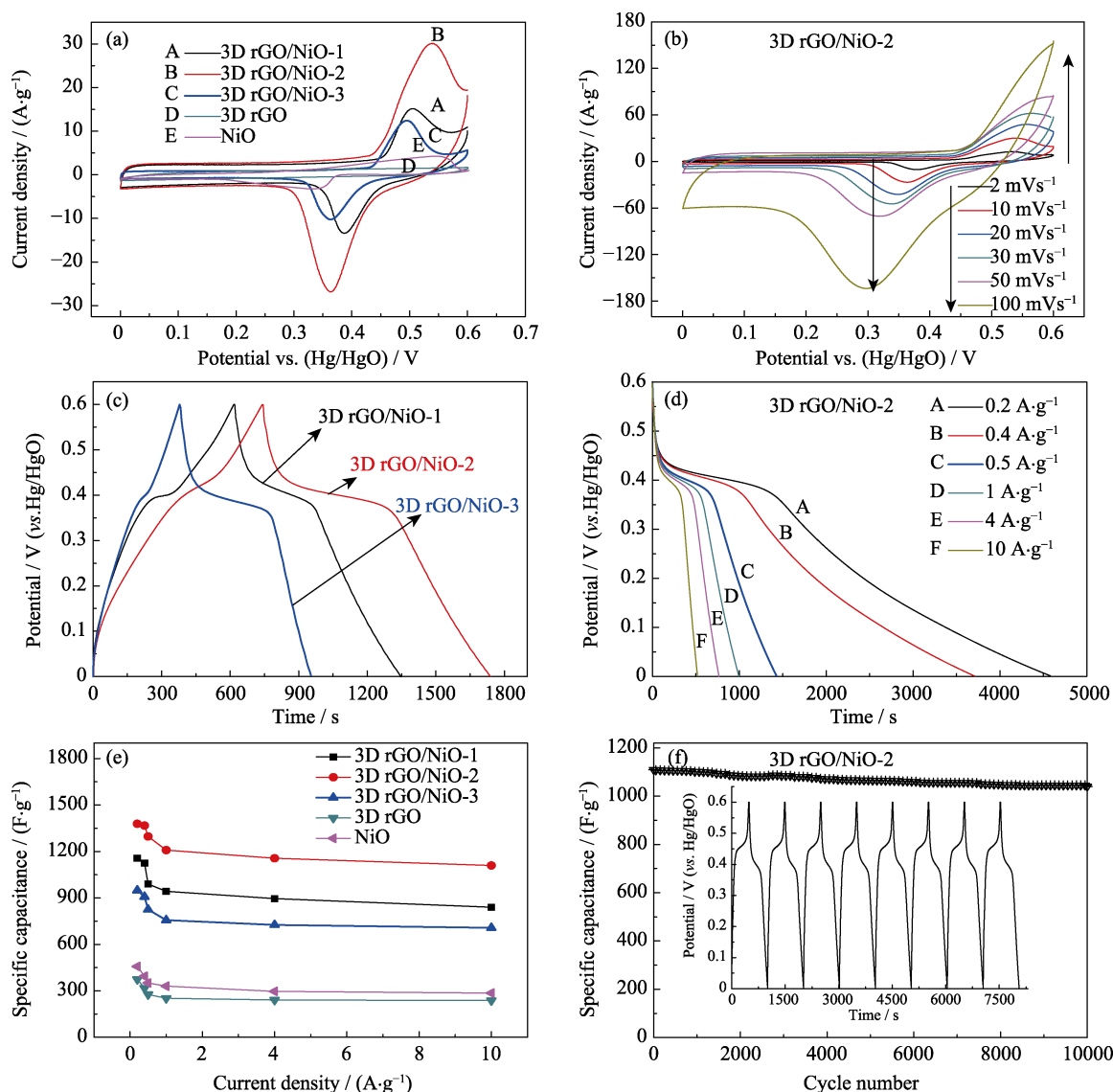


图 6 3D rGO、3D rGO/NiO-1、3D rGO/NiO-2、3D rGO/NiO-3 和 NiO 在扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的循环伏安曲线(a), 3D rGO/NiO-2 在不同扫描速率下的循环伏安曲线(b), 3D rGO/NiO 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的恒流放电曲线(c), 3D rGO/NiO-2 在不同电流密度下的恒流放电曲线(d), 3D rGO、3D rGO/NiO 和 NiO 的倍率性能图(e)以及 3D rGO/NiO-2 在电流密度为 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环寿命曲线(f)

Fig. 6 CV curves of 3D rGO, 3D rGO/NiO and NiO at a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a), 3D rGO/NiO-2 at different scan rates (b), GCD curves of 3D rGO/NiO-1, 3D rGO/NiO-2 and 3D rGO/NiO-3 at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (c), GCD curves of 3D rGO/NiO-2 at different current density (d), specific capacitance of 3D rGO, 3D rGO/NiO-1, 3D rGO/NiO-2, 3D rGO/NiO-3 and NiO at different current densities (e), and cycling performance of 3D rGO/NiO-2 at a current density of $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ after 10000 cycles (f)

参考文献:

- [1] YUAN C Z, LONG Y, HOU L, *et al.* Flexible hybrid paper made of monolayer Co_3O_4 microsphere arrays on rGO/CNTs and their application in electrochemical capacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**(12): 2560–2566.
- [2] ZHANG K, LI H, XU X, *et al.* Synthesis of reduced graphene oxide/NiO nanocomposites for the removal of Cr(VI) from aqueous water by adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018, **255**: 7–14.
- [3] FOO C Y, SUMBOJA A, TAN D J H, *et al.* Flexible and highly scalable V_2O_5 -rGO electrodes in an organic electrolyte for supercapacitor devices. *Adv. Eng. Mater.*, 2015, **4**(12): 1–7.
- [4] QORBANI M, NASERI N, MOSHFEGH A Z. Hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}(\text{OH})_2$ nanoflakes as a supercapacitor electrode: experimental and semi-empirical model. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(21): 11172–11179.
- [5] HAN Y, ZHANG S, SHEN N, *et al.* Carbon monoxide alleviates cadmium-induced oxidative damage by modulating glutathione metabolism in the roots of medicago sativa. *New Phytologist*, 2008, **177**(1): 155–166.
- [6] LI Q, LU C, CHEN C, *et al.* Layered NiCo_2O_4 /reduced graphene oxide composite as an advanced electrode for supercapacitor. *Energy Storage Materials*, 2017, **8**: 59–67.
- [7] JIANG N, HUANG F, XIA W, *et al.* Facile fabrication of rGO/CNT hybrid fibers for high-performance flexible supercapacitors. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017, **28**(16): 12147–

- 12157.
- [8] XIONG C, LI T, ZHAO T, *et al.* Reduced graphene oxide-carbon nanotube grown on carbon fiber as binder-free electrode for flexible high-performance fiber supercapacitors. *Composites Part B Engineering*, 2017, **116**: 7–15.
- [9] LI Y, CHEN J, HUANG L, *et al.* Highly compressible macroporous graphene monoliths *via* an improved hydrothermal process. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(28): 4789–4793.
- [10] LIANG Y, WANG H, ZHOU J, *et al.* Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **134**(7): 3517–3523.
- [11] ZHANG Z, ZHAO J, ZHOU J, *et al.* Interfacial engineering of metal oxide/graphene nanoscrolls with remarkable performance for lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2017, **8**: 35–41.
- [12] ZHOU G, WANG D W, YIN L C, *et al.* Oxygen bridges between NiO nanosheets and graphene for improvement of lithium storage. *ACS Nano*, 2012, **6**(4): 3214–3223.
- [13] LOPEZSSLAS N, GUTIERREZ M C, ANIA C O, *et al.* Nitrogen-doped carbons prepared from eutectic mixtures as metal-free oxygen reduction catalysts. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**(2): 478–488.
- [14] LI D, CHENG H C, WANG Y, *et al.* The effect of thermal annealing on charge transport in organolead halide perovskite microplate field-effect transistors. *Adv. Mater.*, 2017, **29**(4): 1–7.
- [15] PING H, BOLUN W, LI Q M, *et al.* Copper silicate hydrate hollow spheres constructed by nanotubes encapsulated in reduced graphene oxide as long-life lithium-ion battery anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(48): 26572–26578.
- [16] LEE K, LEE J, KWON K W, *et al.* 3D graphene-Ni foam as an advanced electrode for high-performance nonaqueous redox flow batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**(27): 22502–22508.
- [17] DAM D T, WANG X, LEE J M. Graphene/NiO nanowires: controllable one-pot synthesis and enhanced pseudocapacitive behavior. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**(11): 8246–8256.
- [18] PECK M A, LANGELL M A. Comparison of nanoscaled and bulk NiO structural and environmental characteristics by XRD, XAFS, and XPS. *Chem. Mater.*, 2013, **24**(23): 4483–4490.
- [19] JI Z, SHEN X, XU Y, *et al.* A facile and general route for the synthesis of semiconductor quantum dots on reduced graphene oxide sheets. *RSC. Adv.*, 2014, **4**(26): 13601–13609.
- [20] UHLENBROCK S, SCHARFSCHWERDT C, NEUMANN M, *et al.* The influence of defects on the Ni 2p and O 1s XPS of NiO. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1992, **4**(40): 7973–7978.
- [21] XU Y, WANG L, CAO P, *et al.* Mesoporous composite nickel cobalt oxide/graphene oxide synthesized *via* a template-assistant co-precipitation route as electrode material for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2016, **306**: 742–752.
- [22] MEHER S K, JUSTIN P, RAO G R. Microwave-mediated synthesis for improved morphology and pseudocapacitance performance of nickel oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**(6): 2063–2073.
- [23] ZOU F, CHEN Y M, LIU K, *et al.* Metal organic frameworks derived hierarchical hollow NiO/Ni/graphene composites for lithium and sodium storage. *ACS Nano*, 2016, **10**(1): 377–386.