

碳纳米球纤维基电极材料的制备及性能研究

吕妍妍^{1*}, 刘菲¹, 白改玲¹, 杨妍²

(1. 太原工业学院材料工程系, 山西太原 030008; 2. 天津师范大学化学学院, 天津 300380)

摘要:将一维纳米纤维素纤维(NCFs)作为MoS₂的有效分散剂,通过超临界二氧化碳干燥和高温碳化过程制备碳纳米球纤维(CNPFs)/MoS₂纳米杂化气凝胶电极材料。利用SEM、EDS、FT-IR和电化学测试等手段对杂化电极材料的组成、结构和电化学性能进行表征。结果表明,一定量的NCFs是MoS₂的稳定分散剂,可以有效阻碍MoS₂纳米片层的团聚。所制备的CNPFs/MoS₂杂化气凝胶电极材料在0.5 A/g电流密度下的质量比电容高达366.84 F/g,而且具有优异的循环稳定性。

关键词:纳米纤维素纤维;碳纳米球纤维;二硫化钼;气凝胶;电极材料

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0137-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.05.028

Preparation and properties of carbon nanosphere fibers-based electrode materials

LV Yan-yan^{1*}, LIU Fei¹, BAI Gai-ling¹, YANG Yan²

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. College of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin 300380, China)

Abstract: Carbon nanosphere fibers (CNPFs)/MoS₂ nanohybrid aerogel electrode materials are prepared by supercritical carbon dioxide drying-high temperature carbonization process, using one-dimensional nanocellulose fibers (NCFs) as an effective dispersant for MoS₂. The composition, structure and electrochemical performance of the hybrid electrode materials are characterized via SEM, EDS, FT-IR and electrochemical measurements. It is shown that a certain amount of NCFs is a stable dispersant for MoS₂, which can effectively prevent MoS₂ nanosheets from agglomeration. Mass specific capacitance of the prepared CNPFs/MoS₂ hybrid aerogel electrode material reaches as high as 366.84 F·g⁻¹ at a current density of 0.5 A·g⁻¹. In addition, it has excellent cycle stability.

Key words: nanocellulose fibers; carbon nanosphere fibers; MoS₂; aerogel; electrode materials

电极材料是电容器性能的重要决定因素,开发高性能的电极材料是推广新型储能器件的核心所在。近年来,层状过渡金属硫化物二硫化钼(MoS₂)因具备类石墨烯结构而引起众多研究者的关注。

层状材料MoS₂因其独特的三明治夹层结构,非常有利于电解质离子的扩散和转移,且能够提供用于双电层电容电荷存储的高比表面积^[1-2],然而其易团聚的特性导致其优势不能充分发挥,笔者采用1D结构的纳米纤维素纤维(nanocellulose fibers, NCFs)作分散剂,制备了NCFs/MoS₂纳米杂化气凝胶。由于MoS₂比较差的电子/离子导电性,使其电极在充放电循环过程中表现出快速的容量衰减与较差的倍率性^[3-5],因此,进一步将NCFs/MoS₂纳米杂化气凝胶高温碳化,使得NCFs转变为由碳纳米球组串成的碳纳米球纤维(carbon nanosphere fibers, CNPFs),制备了CNPFs/MoS₂纳米杂化气凝胶电极

材料。同时对所制气凝胶电极材料的电化学性能进行了研究。

1 实验

1.1 NCFs的制备

采用TEMPO催化氧化法制备NCFs^[6],具体制备过程如下:

(1)称取0.05 g TEMPO、0.5 g NaBr,依次加入到400 mL的去离子水中,10℃下,采用磁力搅拌器充分搅拌上述混合物。

(2)待TEMPO、NaBr完全溶解后,向反应体系中加入10 g从未干燥过的速生材竹浆。

(3)剧烈搅拌直到速生材竹浆分散均匀后,向体系中缓慢加入70 g NaClO,通过不断滴加0.5 mol/L的NaOH溶液将反应体系的pH控制在10~10.5范围内,直至pH基本保持不变时反应

收稿日期:2020-06-05;修回日期:2021-03-12

基金项目:山西省高等学校科技创新项目(2020L0670)

作者简介:吕妍妍(1987-),女,博士,讲师,研究方向为储能材料与器件,通讯联系人,yanyan968@126.com。

结束。

(4) 反应所得浆料过滤后,再用去离子水洗涤 3~5 次得到氧化纤维素,然后用去离子水将所得氧化纤维素配制成 2 mg/mL 的浆料,在冰水浴中,300 W 的功率下将氧化纤维素超声 20 min,便将其剥离为 NCFs。然后将制备得到的 NCFs 悬浮液在离心机中 9 800 r/min 下离心 20 min 去除未剥离的氧化纤维素,最后取上层清液,即得到 NCFs 悬浮液。

1.2 MoS₂ 的制备

采用水热法制备 MoS₂^[7],具体制备过程如下:

(1) 将 2.2 g Na₂MoO₄·2H₂O 通过磁力搅拌溶于 70 mL 去离子水中。

(2) 待 Na₂MoO₄·2H₂O 完全溶解后,往溶液中加入 2.1 g H₂NCSNH₂,充分搅拌并经过超声分散直至完全溶解。

(3) 将上述溶液移至聚四氟乙烯里衬的水热釜中,200℃ 水热反应 24 h,最后的沉淀经过水洗、醇洗后,于 60℃ 干燥 12 h 得到 MoS₂ 粉体。

1.3 NCFs/MoS₂ 悬浮液的制备

将质量为 11.11、25、42.86、66.67、100 mg 的 MoS₂ 粉体加入到 50 g 的 NCFs(固体含量 0.2%) 悬浮液中,利用磁力搅拌器持续搅拌 1 h 后,所得混合物经过细胞粉碎机于 300 W 的功率下超声分散 20 min,得到均匀分散的 NCFs/MoS₂ 悬浮液,MoS₂ 的质量分数(MoS₂ 在固体中的质量分数)分别为 10%、20%、30%、40%、50%。

1.4 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的制备

(1) 将 10 g MoS₂ 质量分数分别为 10%、20%、30%、40%、50% 的 NCFs/MoS₂ 悬浮液倒入 20 mL 的玻璃模具中,然后将玻璃模具编号后放置于盐酸气氛中 4~8 h,在氢键作用下,NCFs/MoS₂ 悬浮液逐渐转变为 NCFs/MoS₂ 纳米杂化水凝胶。

(2) 利用大量去离子水轻柔冲泡 NCFs/MoS₂ 纳米杂化水凝胶,直至 NCFs/MoS₂ 纳米杂化水凝胶的 pH 呈中性。

(3) 利用无水乙醇将所制得的 NCFs/MoS₂ 纳米杂化水凝胶置换为 NCFs/MoS₂ 纳米杂化醇凝胶。

(4) 利用超临界 CO₂ 干燥技术将制得的 NCFs/MoS₂ 纳米杂化醇凝胶干燥为 NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶。

(5) 将制得气凝胶在管式炉中氮气气氛下 800℃ 恒温 2 h(升温速率为 5℃/min,降温速率为

10℃/min) 碳化 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶。

2 表征与测试

2.1 表征内容

利用 SEM(Hitachi S-4800 型)对样品的微观形貌进行观察分析;利用电子能谱仪(EDS,Hitachi S-4800 型)对元素组成及分布进行分析;利用 XRD(Rigaku D-Max/RB-2500 型)对样品进行晶体学表征分析;样品的官能团采用 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 750 型 FT-IR 仪进行测试;利用日本 Ulvac-PHI 公司生产的 XPS 仪对所制样品的元素组成进行测试。

2.2 电化学性能测试

电化学性能测试采用三电极体系进行测试,并在上海辰华 CHI-760D 型电化学工作站上完成。三电极体系的制备方法如下:首先将 PVDF 加入 NMP 中通过磁力搅拌直至完全溶解至透明,溶液质量浓度为 0.01 g/mL;然后在玛瑙研钵中将 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料进行适度研磨至均匀的细粉末后,将研磨后的 CNPFs/MoS₂ 电极材料、乙炔黑及 PVDF 的 NMP 溶液通过磁力搅拌直至混合均匀,其中 CNPFs/MoS₂ 电极材料、乙炔黑与 PVDF 的质量比为 8:1:1;接着将混合好的浆料均匀涂覆在 1 cm×3 cm 的集流体泡沫镍上,涂覆的面积为 1 cm×1 cm;然后将涂好的电极置于烘箱中于 60℃ 干燥 18 h 直至 NMP 完全蒸发;最后将干燥好的涂有电极材料的泡沫镍压成薄片(所涂覆混合材料质量为 2 mg)作为工作电极。测试所用的对电极和参比电极分别为 Pt 片与饱和 Ag/AgCl 甘汞电极。将电极夹子分别夹在对应的工作电极、对电极和参比电极上,最后放入电解液为 6 mol/L 的 KOH 水溶液中进行电化学测试。

3 结果与讨论

3.1 样品的结构与形貌表征分析

3.1.1 样品的 SEM 分析

MoS₂ 粉末及不同 MoS₂ 质量分数的 NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 SEM 图如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出,原始的纯 MoS₂ 粉末微观形貌为直径约为 300 nm 的均匀球形形状,这些球形体由 MoS₂ 纳米片组成,表明了 MoS₂ 纳米片容易团聚成球形体的花状结构。从图 1(b)~图 1(f) 中可以看出,当 MoS₂ 质量分数为 10%、20%、30% 时,MoS₂ 纳米片沿

着 NCFs 均匀地附着在 NCFs 上,还能清晰地看出 NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶相互交错的 3D 网状结构;随着 MoS₂ 质量分数增加为 40%、50%,MoS₂ 开始团聚,并堆积在 NCFs 以及 NCFs 形成的 3D 网状结构中,质量分数为 50%时尤其明显,说明 NCFs 的质量分数不低于 70%时才可以有效地阻止 MoS₂ 的团聚,因此后面的测试都以质量分数为 70%的 NCFs 为准。

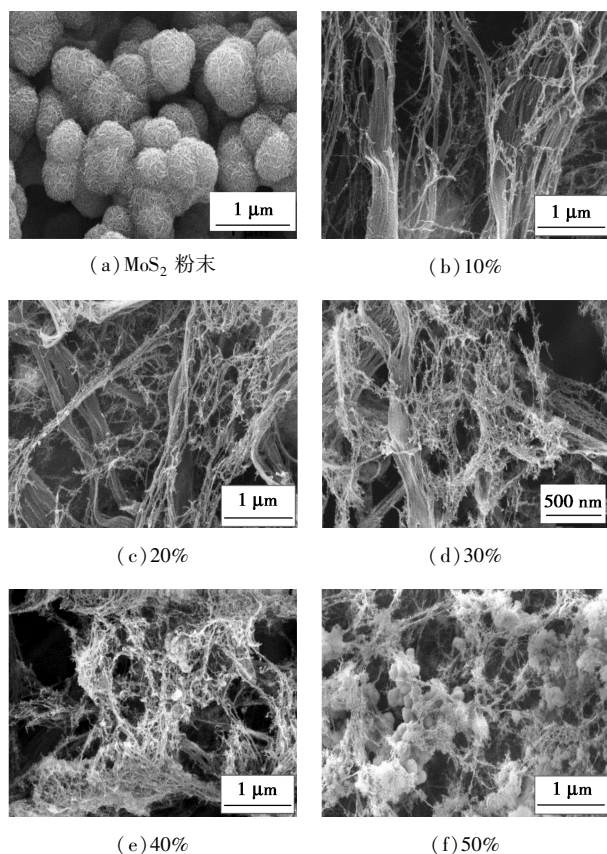


图1 MoS₂ 粉末及不同 MoS₂ 质量分数的 NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 SEM 图

NCFs 气凝胶与 NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶分别经过高温碳化后所得到的 CNPFs 气凝胶、CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 SEM 图、CNPFs/MoS₂ 的 EDS、元素分布图以及元素含量图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,NCFs 经过高温碳化后,纳米纤维素纤维由于 C、H 的失去,导致纳米纤维丝变成了由碳纳米球组串成的碳纳米球纤维,纳米球的存在会提高气凝胶的比表面积;从图 2(b)中可以看出,经过高温碳化后,MoS₂ 仍然均匀地分散在 CNPFs 中,而且 CNPFs/MoS₂ 气凝胶仍然保持着坚韧的多孔骨架结构;EDS 分析是为了更进一步确定 MoS₂ 在 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶中的分散情况,由

图 2(c)中可以看出,CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶中只存在 C、S、Mo 这几种元素,证明碳化的成功;由图 2(d)可以看出,元素分布图展示出了元素 C、S、Mo 在气凝胶中的分布情况,也证实了这些元素的共同存在以及 MoS₂ 在 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶中的均匀分布;由图 2(e)中可以看出,S、Mo 元素的原子质量分数分别为 5.46%和 2.55%,与 MoS₂ 中 S、Mo 的摩尔比 2:1 相一致。

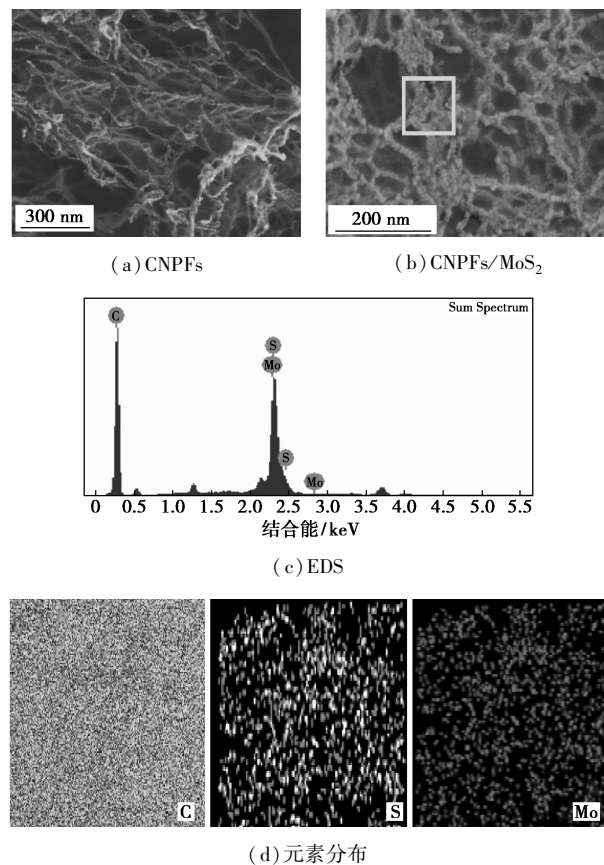
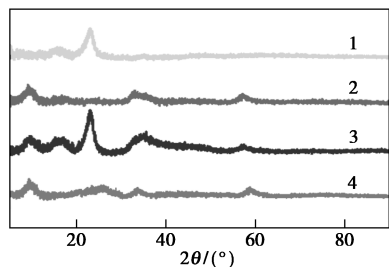


图2 CNPFs 气凝胶、CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 SEM、EDS 及元素分布

3.1.2 样品的 XRD 分析

NCFs 气凝胶、MoS₂ 粉末、NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶与 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 XRD 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 XRD 谱图表现出了类似 NCFs 和 MoS₂ 的特征衍射峰,表明 NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶中没有引入别的晶格;CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 XRD 谱图只表现出 MoS₂ 的特征衍射峰,而没有出现 NCFs 的特征衍射峰,反而在 2θ 为

23.5°处出现 1 个宽而弱的衍射峰,对应于石墨烯的(002)晶格平面,表明 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶被低程度地石墨化,说明了碳化的成功^[8-9]。

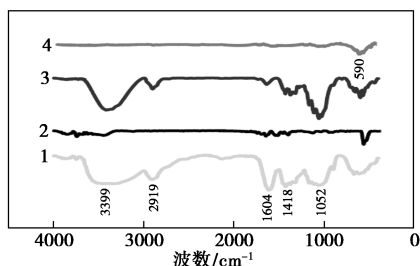


1—NCFs;2—MoS₂;3—NCFs/MoS₂;4—CNPFs/MoS₂

图 3 NCFs 气凝胶、MoS₂ 粉末、NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶与 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 XRD 图

3.1.3 样品的 FT-IR 分析

NCFs 气凝胶、MoS₂ 粉末、NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶与 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 FT-IR 图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,NCFs/MoS₂ 的谱图具有 NCFs 与 MoS₂ 的特征吸收峰,进一步证明了 MoS₂ 紧密地嵌在 NCFs 的骨架结构上;CNPFs/MoS₂ 的谱图中只出现 MoS₂ 的特征吸收峰,而未出现 NCFs 的特征吸收峰,表明这些官能团的消失,进一步证明了 NCFs/MoS₂ 被成功地碳化以及 MoS₂ 的嵌入。



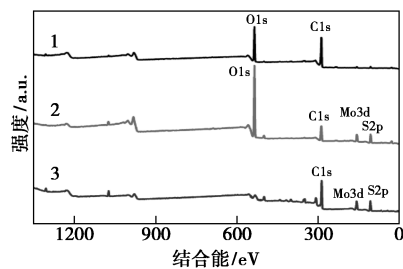
1—NCFs;2—MoS₂;3—NCFs/MoS₂;4—CNPFs/MoS₂

图 4 NCFs 气凝胶、纯 MoS₂ 粉末、NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶与 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 FT-IR 图

3.1.4 样品的 XPS 分析

NCFs 气凝胶、NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶与 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 XPS 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,NCFs/MoS₂ 表现出 O 1s、C 1s、S 2p、Mo 3d 的特征吸收峰,而 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的扫描光谱中只有 C 1s、S 2p、Mo 3d 的特征吸收峰,说明 NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶被成

功地碳化成 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶。

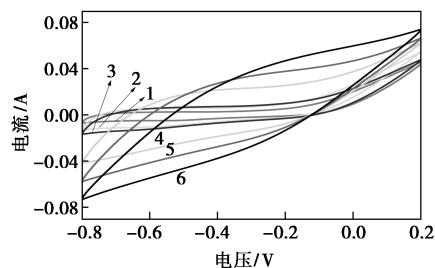


1—NCFs;2—NCFs/MoS₂;3—CNPFs/MoS₂

图 5 NCFs 气凝胶、NCFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶与 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶的 XPS 图

3.2 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料的电化学性能分析

CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料在电压范围为-0.8~0.2 V、扫描速率为 10~400 mV/s 下的循环伏安曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出,所有的 CV 曲线都呈现接近于对称的形状,说明 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料表现出理想的双电层电容行为。随着扫描速率增加到 400 mV/s 时,电极材料的 CV 曲线仍然保持着对称的形状而没有发生明显的变形,也就是电极的响应电流基本随着扫描速率的增加而线性增大。另外,随着扫描速率的增加,响应电流的延迟相应增加,说明在电压发生反转时,CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料的电流响应比较迅速。此外,根据 CV 曲线可计算出 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料在扫描速率为 10 mV/s 时的质量比电容(C_g)高达 381.36 F/g,是 MoS₂ 比电容的 3 倍多^[10]。

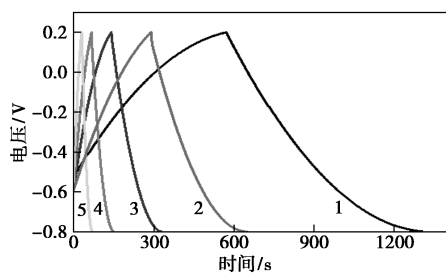


1—10 mV/s;2—20 mV/s;3—50 mV/s;4—100 mV/s;
5—200 mV/s;6—400 mV/s

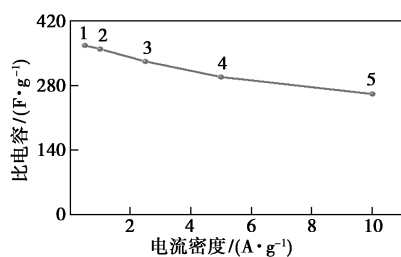
图 6 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料的 CV 曲线

CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料在不同电流密度(0.5、1、2.5、5 A/g 和 10 A/g)下的 GCD 曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在电势窗口

内电压随充放电时间发生变化,表现出典型的双电层电容行为;所有的充放电曲线都呈现出几乎对称的三角形形状,表明 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料具有良好的可逆性和快速的电流-电压响应,结果与循环伏安特性的测试结果相一致。由图 7(b)中可以看出,当电流密度为 0.5 A/g 时的质量比电容为 366.84 F/g。通常,在比较高的电流密度下,电极材料内的有效的电解质离子扩散(一般指电解质离子由电解质扩散到电极材料表面)会变的比较低,因此随着电流密度的增加,电极材料的质量比电容会逐渐减少,然而,即使电流密度增加到 10 A/g 时,CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料的质量比电容仍然能够保留高达 261.6 F/g,其比电容保持率达到 71.3%,说明 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料具有优异的电容保留性能和良好的倍率特性。



(a) GCD 曲线



(b) 质量比电容曲线

1—0.5 A/g; 2—1 A/g; 3—2.5 A/g; 4—5 A/g; 5—10 A/g

图 7 CNPFs/MoS₂ 在不同电流密度下的 GCD 曲线及质量比电容

测试频率范围为 0.01 Hz ~ 100 kHz, 在开路电压下测试所得到的 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料的交流阻抗谱如图 8 所示, 插图为其测试频率在高频区的放大图。从图 8 中可以看出, 在低频区域, 纳米杂化电极材料的交流阻抗曲线几乎垂直于 x 轴, 说明 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料具有理想的电容特征; 在中频区域, 斜率为 45° 的 Warburg 型曲线在 x 轴上的投影长度可以用来评估电解质离子在电极材料中的扩散过程^[11], CNPFs/

MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料在 x 轴上的曲线投影长度相对比较短, 表明电解质离子在 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料中的扩散速度相对比较快, 这是因为 CNPFs/MoS₂ 中, 由 NCFs 碳化而来的 CNPFs 使得 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶中形成多孔的相互连接的三维导电纳米结构, 提供了连续的导电路径, 提高了电极的导电性, 因此促进了电子和离子的扩散; 在高频区域, 交流阻抗谱与 x 轴的交点为电极材料的等效串联电阻 (R_{ESR}), CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料的 R_{ESR} 只有 0.59 Ω 。此外, 交流阻抗谱还出现了直径很小的半圆, 这个半圆代表了电极材料的电荷转移电阻, 因此, CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料的电荷转移电阻很小, 只有 0.64 Ω , 这些都表明 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料具有很好的离子迁移能力。

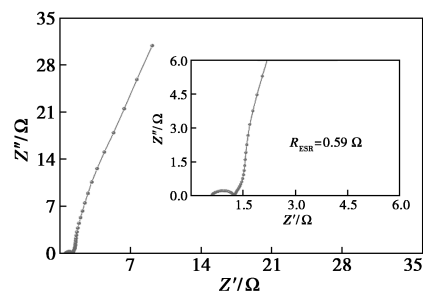


图 8 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料的 EIS 图, 插图为其高频区的放大图

循环稳定性是衡量电化学电容器性能的一个重要指标。CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料在 2.5 A/g 电流密度下的恒电流充放电循环图如图 9 所示。由图 9 中可以看出, 经过 1 000 次的充放电循环后, CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料的比电容为 384.81 F/g, 保留为起始比电容的 98%, 表

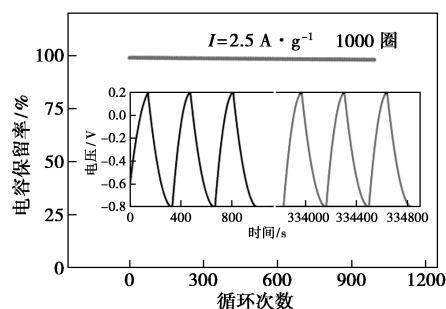


图 9 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料在 2.5 A/g 电流密度下恒电流充放电 1 000 次比电容的衰减情况

明 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料具有良好的电化学循环稳定性。

4 结论

NCFs/MoS₂ 中 NCFs 的质量分数高于 70% 时, NCFs 是 MoS₂ 有效的分散剂, 可以有效阻碍 MoS₂ 纳米片层的团聚。当 NCFs 的质量分数为 70% 时, 碳化后得到的 CNPFs 仍然保持着对 MoS₂ 纳米片的分散作用, 使得 MoS₂ 纳米片更多的边沿位点显露出来, 增加与电解液的接触点; CNPFs 的存在使得 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶中形成多孔的相互连接的三维导电纳米结构, 这种结构不仅缩短了电解质离子和电子扩散的距离, 而且为不同 MoS₂ 纳米片层之间提供了连续的导电路径。因此, 所制备的 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶表现出很好的电化学性能, 其在电势窗口为 -0.8 ~ 0.2 V、6 mol KOH 电解液中, 0.5 A/g 电流密度下的质量比电容高达 366.84 F/g, 在 2.5 A/g 电流密度下恒电流充放电循环 1 000 次后, 其比电容仍保留为初始比电容的 98%, 表明其优异的循环稳定性。另外, 所制备的 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶低成本、无污染, 所以应用在超级电容器的电极材料上有很大的应用潜力。

参考文献

- [1] Pumera M, Sofer Z, Ambrosi A. Layered transition metal dichalcogenides for electrochemical energy generation and storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, (24): 8981-8987.
- [2] Gao M R, Xu Y F, Jiang J, *et al.* Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, (7): 2986-3017.
- [3] Sun Y, Hu X, Yu J C, *et al.* Morphosynthesis of a hierarchical MoO₂ nanoarchitecture as a binder-free anode for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, (8): 2870-2877.
- [4] Sun Y, Hu X, Luo W, *et al.* Self-Assembled hierarchical MoO₂/graphene nanoarchitectures and their application as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2011, (9): 7100-7107.
- [5] Sun Q, Ren Q Q, Li H, *et al.* High capacity Sb₂O₄ thin film electrodes for rechargeable sodium battery [J]. *Electrochem Commun*, 2011, (12): 1462-1464.
- [6] Tung V C, Allen M J, Yang Y, *et al.* High-throughput solution processing of large-scale graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, (1): 25-29.
- [7] Wang Y, Shi Z, Huang Y, *et al.* Supercapacitor devices based on graphene materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, (30): 13103-13107.
- [8] Xiong G, Meng C, Reifenger R G, *et al.* A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors [J]. *Electroanalysis*, 2014, (1): 30-51.
- [9] Wu Q, Xu Y, Yao Z, *et al.* Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films [J]. *ACS Nano*, 2010, (4): 1963-1970.
- [10] Zheng Q F, Cai Z Y, Ma Z Q, *et al.* Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, (5): 3263-3271.
- [11] Shi W, Zhu J, Sim D H, *et al.* Achieving high specific charge capacitances in Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites [J]. *J Mater Chem*, 2011, (10): 3422-3427. ■
- [12] Gao M R, Xu Y F, Jiang J, *et al.* Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, (7): 2986-3017.
- [13] Sun Y, Hu X, Yu J C, *et al.* Morphosynthesis of a hierarchical MoO₂ nanoarchitecture as a binder-free anode for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, (8): 2870-2877.
- [14] Sun Y, Hu X, Luo W, *et al.* Self-Assembled hierarchical MoO₂/graphene nanoarchitectures and their application as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2011, (9): 7100-7107.
- [15] Sun Q, Ren Q Q, Li H, *et al.* High capacity Sb₂O₄ thin film electrodes for rechargeable sodium battery [J]. *Electrochem Commun*, 2011, (12): 1462-1464.
- [16] Tung V C, Allen M J, Yang Y, *et al.* High-throughput solution processing of large-scale graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, (1): 25-29.
- [17] Wang Y, Shi Z, Huang Y, *et al.* Supercapacitor devices based on graphene materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, (30): 13103-13107.
- [18] Xiong G, Meng C, Reifenger R G, *et al.* A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors [J]. *Electroanalysis*, 2014, (1): 30-51.
- [19] Wu Q, Xu Y, Yao Z, *et al.* Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films [J]. *ACS Nano*, 2010, (4): 1963-1970.
- [20] Zheng Q F, Cai Z Y, Ma Z Q, *et al.* Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, (5): 3263-3271.
- [21] Shi W, Zhu J, Sim D H, *et al.* Achieving high specific charge capacitances in Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites [J]. *J Mater Chem*, 2011, (10): 3422-3427. ■
- [22] Gao M R, Xu Y F, Jiang J, *et al.* Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, (7): 2986-3017.
- [23] Sun Y, Hu X, Yu J C, *et al.* Morphosynthesis of a hierarchical MoO₂ nanoarchitecture as a binder-free anode for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, (8): 2870-2877.
- [24] Sun Y, Hu X, Luo W, *et al.* Self-Assembled hierarchical MoO₂/graphene nanoarchitectures and their application as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2011, (9): 7100-7107.
- [25] Sun Q, Ren Q Q, Li H, *et al.* High capacity Sb₂O₄ thin film electrodes for rechargeable sodium battery [J]. *Electrochem Commun*, 2011, (12): 1462-1464.
- [26] Tung V C, Allen M J, Yang Y, *et al.* High-throughput solution processing of large-scale graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, (1): 25-29.
- [27] Wang Y, Shi Z, Huang Y, *et al.* Supercapacitor devices based on graphene materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, (30): 13103-13107.
- [28] Xiong G, Meng C, Reifenger R G, *et al.* A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors [J]. *Electroanalysis*, 2014, (1): 30-51.
- [29] Wu Q, Xu Y, Yao Z, *et al.* Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films [J]. *ACS Nano*, 2010, (4): 1963-1970.
- [30] Zheng Q F, Cai Z Y, Ma Z Q, *et al.* Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, (5): 3263-3271.
- [31] Shi W, Zhu J, Sim D H, *et al.* Achieving high specific charge capacitances in Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites [J]. *J Mater Chem*, 2011, (10): 3422-3427. ■
- [32] Gao M R, Xu Y F, Jiang J, *et al.* Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, (7): 2986-3017.
- [33] Sun Y, Hu X, Yu J C, *et al.* Morphosynthesis of a hierarchical MoO₂ nanoarchitecture as a binder-free anode for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, (8): 2870-2877.
- [34] Sun Y, Hu X, Luo W, *et al.* Self-Assembled hierarchical MoO₂/graphene nanoarchitectures and their application as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2011, (9): 7100-7107.
- [35] Sun Q, Ren Q Q, Li H, *et al.* High capacity Sb₂O₄ thin film electrodes for rechargeable sodium battery [J]. *Electrochem Commun*, 2011, (12): 1462-1464.
- [36] Tung V C, Allen M J, Yang Y, *et al.* High-throughput solution processing of large-scale graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, (1): 25-29.
- [37] Wang Y, Shi Z, Huang Y, *et al.* Supercapacitor devices based on graphene materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, (30): 13103-13107.
- [38] Xiong G, Meng C, Reifenger R G, *et al.* A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors [J]. *Electroanalysis*, 2014, (1): 30-51.
- [39] Wu Q, Xu Y, Yao Z, *et al.* Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films [J]. *ACS Nano*, 2010, (4): 1963-1970.
- [40] Zheng Q F, Cai Z Y, Ma Z Q, *et al.* Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, (5): 3263-3271.
- [41] Shi W, Zhu J, Sim D H, *et al.* Achieving high specific charge capacitances in Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites [J]. *J Mater Chem*, 2011, (10): 3422-3427. ■
- [42] Gao M R, Xu Y F, Jiang J, *et al.* Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, (7): 2986-3017.
- [43] Sun Y, Hu X, Yu J C, *et al.* Morphosynthesis of a hierarchical MoO₂ nanoarchitecture as a binder-free anode for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, (8): 2870-2877.
- [44] Sun Y, Hu X, Luo W, *et al.* Self-Assembled hierarchical MoO₂/graphene nanoarchitectures and their application as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2011, (9): 7100-7107.
- [45] Sun Q, Ren Q Q, Li H, *et al.* High capacity Sb₂O₄ thin film electrodes for rechargeable sodium battery [J]. *Electrochem Commun*, 2011, (12): 1462-1464.
- [46] Tung V C, Allen M J, Yang Y, *et al.* High-throughput solution processing of large-scale graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, (1): 25-29.
- [47] Wang Y, Shi Z, Huang Y, *et al.* Supercapacitor devices based on graphene materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, (30): 13103-13107.
- [48] Xiong G, Meng C, Reifenger R G, *et al.* A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors [J]. *Electroanalysis*, 2014, (1): 30-51.
- [49] Wu Q, Xu Y, Yao Z, *et al.* Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films [J]. *ACS Nano*, 2010, (4): 1963-1970.
- [50] Zheng Q F, Cai Z Y, Ma Z Q, *et al.* Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, (5): 3263-3271.
- [51] Shi W, Zhu J, Sim D H, *et al.* Achieving high specific charge capacitances in Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites [J]. *J Mater Chem*, 2011, (10): 3422-3427. ■

(上接第 136 页)

- [3] Bulgakova G T, Kharisov R Y, Pestrikov A V, *et al.* Experimental study of a viscoelastic surfactant-based in situ self-diverting acid system: Results and interpretation [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28 (3): 1674-1685.
- [4] 张自印, 张俊斌, 韦红术, 等. 南海东部油田泡沫酸压工艺技术研究与实践 [J]. *油气井测试*, 2015, 4: 57-59.
- [5] 于尚, 陈洪, 杨梅, 等. 一种自制高温自生酸体系室内评价 [J]. *应用化工*, 2018, 47(7): 1353-1355.
- [6] 吴洋, 王金玉, 郭帆, 等. 阳离子聚合物型酸液缓速剂的合成与性能评价 [J]. *现代化工*, 2018, 38(1): 102-106.
- [7] 李长城, 黄鹏, 陈洪. 适用于碳酸盐岩储层复合有机缓速酸液体系研究 [J]. *当代化工*, 2017, 46(3): 475-477.
- [8] J Akiyoshi K, Kang E C, Kurumada S, *et al.* Controlled association of amphiphilic polymers in water: Thermosensitive nanoparticles formed by self-assembly of hydrophobically modified pullulans and poly(*N*-isopropylacrylamides) [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(9): 3244-3249.
- [9] 全红平, 吴洋, 李欢, 等. 具有吸附作用的酸液缓速外加剂 FL-1 的研制 [J]. *现代化工*, 2015, 35(1): 118-121.
- [10] 朱谱新, 汪地强, 姚永毅, 等. 嵌段共聚水溶性高分子在空气/水界面吸附态的构象 [J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2004, (2): 30-33.
- [11] Fleer G L, Stuart M A C, Scheutjens J M H M, *et al.* *Polymers at Interface* London: Chapman & Hall, 1993: 183-203.
- [12] Li Fan, Luo Yue, Hu Pan, *et al.* Intrinsic viscosity, rheological property, and oil displacement of hydrophobically associating fluorinated polyacrylamide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134 (14): 44672-44681.
- [13] Pan M, Yang L, Guan B, *et al.* Surface nucleation-induced fluoropolymer Janus nanoparticles via emulsifier-free batch-seeded emulsion polymerization [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(23): 11187-11193.
- [14] 王琨, 詹立, 苟波. 高温致密碳酸盐岩与胶凝酸岩反应速率测试方法研究 [J]. *钻采工艺*, 2018, 41(3): 41-44. ■