

液相—固相还原法克服团聚制备高性能超级电容器用石墨烯电极材料

李选福^{1,2}, 周 明¹, 田 天¹, 秦禄昌^{1,3*}

(1.中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 2.宁波大学

材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 3.北卡罗来纳大学 教堂山分校, USA NC 27599-3255)

摘要:以水合肼为还原剂采用液相预还原—冷冻干燥—固相充分还原的方法制备的石墨烯电极材料具有十分优越的电化学性能, 在超级电容器中比电容值达到 $336 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 循环伏安法), 较液相还原石墨烯($270 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)提高 24%, 同时亦优于固相还原石墨烯($323 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)。对液相预还原氧化石墨烯采取冷冻干燥, 既避免了液相直接还原干燥过程中的团聚现象, 同时也有效地增加了固相还原石墨烯的无序度, 从而进一步提高了石墨烯的电化学性能。

关键词:液相—固相还原; 石墨烯团聚; 超级电容器; 氧化还原法; 高比电容

中图分类号: O64

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2013) 04-0056-05

随着新能源技术、电动车、应急电源及便携式等电子设备的发展, 储能技术的发展已成为众多相关应用行业进一步发展的关键因素。超级电容器, 因其大容量、高功率密度、超高循环寿命的特点越来越受到关注。石墨烯基超级电容器^[1-2]因石墨烯的高导电率及高比表面等特性^[3-4], 其电化学性能较其他碳基超级电容器具明显的优势, 极大地提高了超级电容器的能量密度, 其比电容可达 $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 然而与石墨烯的理论比电容($500 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)相比仍有很大的提升空间。影响石墨烯基超级电容器比电容最关键因素是石墨烯作为电极材料时的电化学活性比表面, 不同的石墨烯制备方法对石墨烯电化学活性比表面影响很大。石墨烯的制备方法有物理法和化学法, 各种制备方法都已取得了一定的进展^[5-8], 其中最常用的是氧化还原法和化学气相沉积(CVD)法。笔者采用氧化还原法制备石墨烯, 制备过程中石墨氧化是否充分、氧化石墨剥离是否彻底、氧化石墨烯还原及干燥时是否有团聚是影响石墨烯比电容的关键因素, 其中又以团

聚的控制最为关键。目前常用添加稳定剂或含氧官能团提高石墨烯的分散性以避免石墨烯的团聚, 但此法在避免团聚的同时引入了赝电容及化学反应, 不利于维持超级电容器的高循环寿命及稳定性。因此在不添加任何稳定剂的情况下如何防止团聚, 且使氧化石墨烯还原彻底仍有待探索。

本研究以水合肼作为还原剂^[9], 采用液相预还原—冷冻干燥—固相充分还原的方法, 简称为液相—固相还原, 对氧化石墨烯碱性水溶液进行还原。该方法不使用稳定剂, 而是对氧化石墨烯预还原后冷冻干燥成粉体, 既可避免液相还原后期因官能团急剧减少而发生团聚的现象, 又改善了固相还原时片层的堆垛, 从而避免电解液扩散的方向局限性。利用上述方法制备的石墨烯表现出了十分优异的电化学性能, 其在超级电容器中的比电容达到 $336 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环伏法测试), 对石墨烯的形貌和结构表征数据也证实了该还原方法的合理性及性能优势, 为提高石墨烯在超级电容器中的电化学性能提供了一个新的技术途径。

收稿日期: 2013-03-29.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2009CB930801); 国家自然科学基金 (21003145, 11204325); 浙江省自然科学基金 (D4080489); 浙江省科技创新团队项目 (2009R50010); 宁波市创新团队项目 (2009B21005)。

第一作者: 李选福 (1986-), 男, 湖北恩施人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 纳米材料储能器件。E-mail: 516092559@qq.com

*通信作者: 秦禄昌 (1963-), 男, 黑龙江人, 博导/教授, 主要研究方向: 电子显微技术、纳米材料及储能器件。E-mail: qinluchang@gmail.com

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

IM6 电化学工作站(德国 ZAHNER), S4800 场发射电子显微镜(SEM, 日本日立公司), D8 Advance X 射线衍射仪(德国布鲁克公司), 拉曼光谱仪(英国雷尼绍), LGJ-10B 冷冻干燥机(北京四环科学仪器厂), 高速离心机(上海天美生化仪器), 超声机(上海科导超声仪器)。以下材料和仪器均购自国药集团: 油/水浴锅, 常用玻璃仪器, 石墨(99.9%), 硫酸(98%), 高锰酸钾(AR), 硝酸钠(AR), 氢氧化钾(AR), 双氧水(30%), 氨水, 水合肼(85%), 盐酸(36%~38%), 硫酸钡(AR)。

1.2 石墨烯的制备

1.2.1 氧化石墨的制备与剥离

首先将石墨加入冰水浴中装有 H_2SO_4 (98%) 的烧瓶中, 2 h 后缓慢加入 KMnO_4 , 再升温至 36°C 并恒温 12 h。然后将混合液倒入去离子水中混合均匀并再次倒入烧瓶进行油浴加热, 升温至 92°C 恒温 2 h 后停止反应, 最后加入 H_2O_2 (30%) 并静置数小时, 用高速离心机酸洗(5%的盐酸)至无 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 为止, 接着水洗至中性。将氧化石墨配制成水溶液并用氨水调节 pH 值为 10, 超声剥离 3 h 后 $5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心处理, 取上层清液即得氧化石墨烯溶液。

1.2.2 氧化石墨烯的还原

水合肼液相还原: 取 pH 值为 10 的 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 氧化石墨烯水分散液, 以水合肼作为还原剂, 92°C 下还原 12 h 即得黑色石墨烯悬浮液。

水合肼固相还原: 将冷冻干燥的氧化石墨烯固体及装有水合肼的样品瓶放入水热反应釜, 然后将反应釜放入烘箱, 100°C 下恒温 12 h, 取出黑色固体样品即为石墨烯粉末样品。

水合肼液相—固相还原: 取 pH 值为 10 的 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的氧化石墨烯水分散液, 以水合肼作为还原剂, 92°C 下还原 2 h。将此部分还原的氧化石墨烯溶液冷冻干燥, 用 5 mL 水合肼在水热反应釜中 100°C 密闭还原部分还原的氧化石墨烯固体粉末 10 h, 即得到黑色的石墨烯粉末固体。

1.3 石墨烯的表征与性能测试

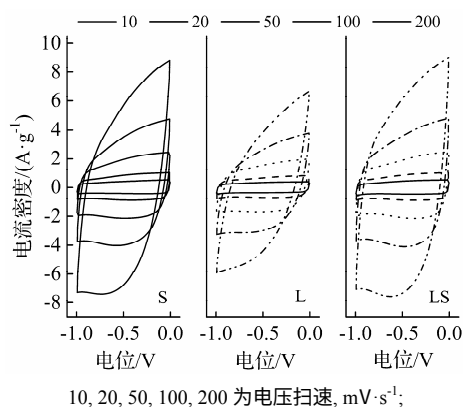
将石墨烯粉末固体以泡沫镍为集电器、聚偏二氟乙烯为黏结剂(质量比 5%)制备石墨烯电极, 然

后以 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 水溶液为电解液、玻璃纤维纸为隔膜组装纽扣式石墨烯基超级电容器用于电化学性能测试。二电极系统下选择 -1 到 0 V 的电压范围测试扣式电容不同扫速($10\sim 200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的循环伏安(CV)特性曲线, 通过 CV 曲线的类矩形特征则可以确认电容器的电容特性, 并通过对曲线的积分计算得到石墨烯电极材料的比电容, 进一步得到石墨烯在超级电容器中的能量密度。通过对扣式电容进行电化学交流阻抗(EIS)测试(正弦偏置电压为 5 mV, 测试频率范围为 0.01 Hz 到 100 kHz)可以分析被测扣式电容的交流阻抗特性, 并分析电解液在电极材料中的扩散、电极材料的电荷感应与转移以及其等效串联电阻。石墨烯固体粉末的形貌通过扫描电子显微镜观察得到, 通过 X 射线粉末衍射(XRD)及拉曼散射(Raman)测试石墨烯样品的结构性能。

2 结果与讨论

2.1 不同还原方式得到的石墨烯的电化学性能

液相—固相还原石墨烯基扣式电容的循环伏安曲线如图 1 所示, CV 曲线显示明显的类矩形曲线, 表明所制备石墨烯基在超级电容器中具有优异的电容特性, 同时液相—固相还原、固相还原、液相还原 3 个石墨烯样品的 CV 曲线在同等扫速下曲线所围面积依次减小, 这也直观说明 3 个样品的比电容依次减小, 比电容大小顺序为: 液相—固相还原>固相还原>液相还原。



10, 20, 50, 100, 200 为电压扫速, $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$;
LS 代表液相—固相还原, S 代表固相还原, L 代表液相还原(下图同)

图1 不同还原方法石墨烯电容的循环伏安曲线

通过公式 $C_m = 4I / (mv) = 4S_m / (v\Delta U)$ (S_m 为图 1 循环伏安曲线面积积分, m 为电极材料质量, v 为

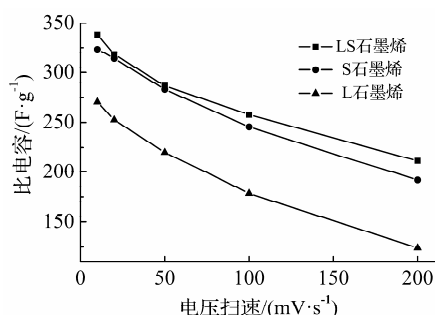


图2 不同石墨烯比电容随扫速变化曲线的比较

CV 测试的电压扫速, 电位扫描范围为-1 到 0 V) 计算, 同样得到不同石墨烯不同电压扫速下的比电容值变化, 如图 2 所示. 从图 2 可看出, 3 种还原方式所得石墨烯的比电容大小顺序与 CV 曲线观察结果相同, 说明采用液相-固相还原大大提高了石墨烯的电荷存储.

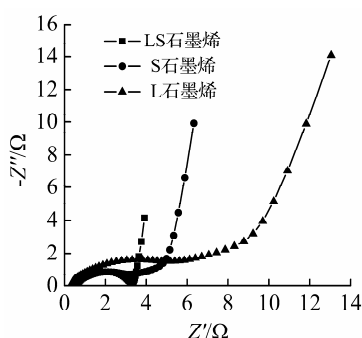


图3 基于不同石墨烯的电容 EIS 比较

图 3 为不同石墨烯基电容器的交流阻抗谱, 液相-固相还原石墨烯 Nyquist 阻抗谱其形状从高频的半圆弧转为低频的纯电容垂线, 其表现为典型的 RC 并联电容阻抗特征, 而固相还原石墨烯和液相还原石墨烯的阻抗谱, 在高频部分的半圆弧及低频部分的直线之间都表现出 45 度相角, 由超级电容器的 Randles 电路模型可知, 这是由 Warburg 扩散阻抗分量所导致^[10], 且液相还原石墨烯 Warburg 阻抗的频率范围比固相还原石墨烯的大,

所以从抗谱可定性地判断电解液在 3 种石墨烯中扩散速率顺序为: 液相-固相还原石墨烯>固相还原石墨烯>液相还原石墨烯, 所以充放电时液相-固相还原石墨烯在超级电容器中被实际利用的比表面最大. 同时, 从图 3 还可以看出, 固相还原相对于液相还原的阻抗谱, 半圆弧的半径要小, 这说明对应的电极材料的感应电荷转移电阻更小, 电极材料表面的电荷密度更高, 从而表现出图 2 所示更优异的比电容.

2.2 不同还原方式得到的石墨烯的形貌与结构

2.2.1 场发射电子显微镜(SEM)分析

3 种石墨烯的 SEM 图如图 4 所示, 液相还原石墨烯在 60 k 放大倍数下观察到的形貌仍是质密的纸团状, 不易看到明显的片层形状. 这是由于石墨烯还原的后期由于官能团的减少其分散性变差, 石墨烯片层间因为大 π 键形成的范德华力大于石墨烯与水分子之间的作用力而团聚. 固相还原石墨烯能清晰地看到石墨烯较为完整的大片层而不是卷曲的纸团状, 由平整的片层叠加形成. 这是因为固相还原的粉体制备是从氧化石墨烯冷冻干燥而来, 氧化石墨烯因为具有大量含氧官能团, 其在水中的分散性好, 从而片层在水溶液中铺展成较为平整的片层, 同时氧石墨烯片层间因为羧基和羟基存在大量氢键从而使得片层极易相互叠加而形成堆垛结构, 而冷冻干燥则很好地保持了堆垛片层形貌. 这样固相还原石墨烯的导电性及电解液在石墨烯片层间的扩散性都比团聚的液相还原石墨烯要好, 最终如图 2 所示其比电容尤其是高扫速下的比电容得到了很大的提升. 然而片层堆垛结构石墨烯平整堆垛的大片层将使得电解液在堆垛结构中的扩散具有方向选择性, 即电解液几乎只能在与片层平行的方向进行传输. 而液相-固相还原石墨烯采用对液相部分还原的氧化石墨烯进

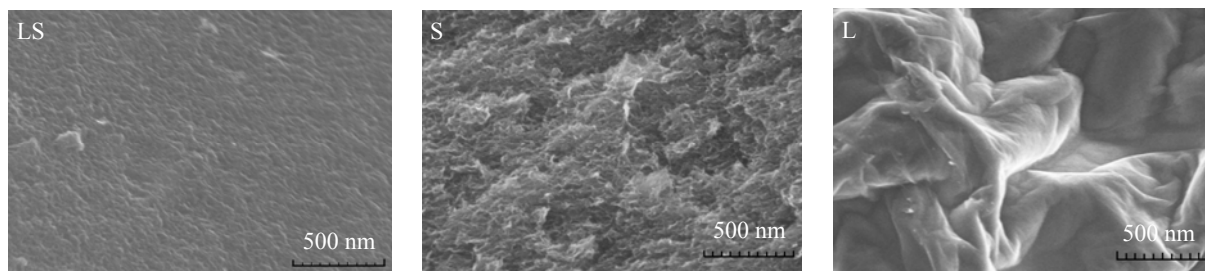


图4 SEM 图(S4800 10.0 kV×60.0 k)

行冷冻干燥后再固相还原的工艺,液相部分还原的氧化石墨烯因部分官能团的存在保障了其在水溶液中的分散性,同时官能团数量的减少使得片层间的氢键作用减小,从而不再保持铺展的片层堆垛形貌,最终形成如图4所示的大片的疏松的纸团状形貌,从而进行一步改善电解液在该电极材料中的扩散,其实际可用比表面增大使得比电容进一步增大,10 mV·s⁻¹时的比电容达到336 F·g⁻¹,比电容随扫速的变化如图2所示。

2.2.2 X射线粉末衍射(XRD)与拉曼光谱(Raman)

XRD 可以进行定性物相分析,层状石墨为正六方晶,少层石墨烯与之具有相同的晶系,所以通过布拉格公式 $d_{002} = n\lambda / 2\sin\theta$ 代入(002)峰的衍射半角 θ 即可以估算石墨烯的层间距,以 LS、S、L 分别代表液相—固相还原石墨烯、固相还原石墨烯、液相还原石墨烯。由图5可以知道,衍射半角 $\theta_S > \theta_{LS} > \theta_L$,代入布拉格公式则层间距大小为: $d_S < d_{LS} < d_L$,这在一定程度上反映了含氧官能团在水溶液中产生的氢键对氧化石墨烯层间距的细微影响,从XRD图中可以看出固相还原石墨烯的(002)峰较为尖锐,液相还原石墨烯次之,液相—固相还原石墨烯最小,说明3种石墨烯的无规度依次增大,这与SEM图的显示相一致。另外通过 $D_{100} = k\lambda / (\beta \cos 2\theta)$ 谢乐公式代入衍射角 2θ 及半高宽 β 可以估算晶粒尺寸,对于片层石墨烯,可定性比较片层二维平面重复晶胞的多少, D 越大则片层越平整,越小则越卷曲。从图5可知, $\beta_S, \beta_{LS} \ll \beta_L$,从而可得到 $D_S, D_{LS} \gg \beta_L$,这与SEM图的结果也是对应的。所以采用液相—固相还原,既可避免液相还原过程中团聚导致最后粉末样品过于卷曲致密,又可形成固相还原石墨烯的堆垛结构,从而充分增加了其作为电极材料的电解液所能到达的比表

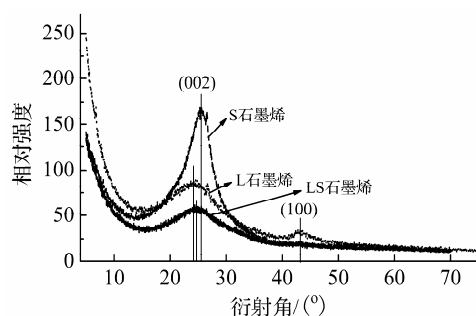


图5 不同石墨烯的XRD曲线

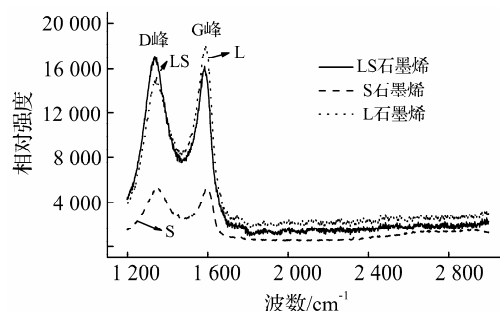


图6 不同石墨烯及石墨的Raman曲线

面积,进而提高其在超级电容器中的比电容值。

石墨烯的Raman谱:1350 cm⁻¹处的D模为无序诱导的双共振拉曼散射,与石墨烯的各种无序或缺陷相关;1580 cm⁻¹处的G模则由sp²原子对的拉伸运动产生。D模与G模的强度比可衡量石墨烯材料的无序度^[11-12],以R表示该比值,则从图6可得, $R_{LS} > R_S > 1 > R_L > R_{\text{graphite}}$,而石墨烯边界、表面、缺陷都利于电荷的储存,因此上述石墨烯的比电容值如图2所示具有相同的大小顺序。所以通过石墨烯的Raman表征同样可证明采用液相—固相还原得到的石墨烯结构特性及应用于超级电容器的优势。

3 结论

液相—固相还原法采用碱性水合肼预还原—冷冻干燥—固相肼蒸气密闭还原的方法还原氧化石墨烯并制备石墨烯固体粉末,该方法选择预还原后采用冷冻干燥制备部分还原的氧化石墨烯粉末被证明具有如下优势:(1)采用氧化石墨烯本身具有的官能团代替了稳定剂的作用,从而保证冷冻干燥之前分散液不发生团聚。(2)与冷冻干燥—固相肼蒸气密闭还原法相比,预还原显著降低氧化石墨烯的含氧官能团数,从而避免了直接冷冻干燥氧化石墨烯时因氧化石墨烯片层间的氢键作用导致片层的堆叠而不利于最终应用时电解液在材料片层间的扩散。采用固相肼蒸气密闭还原则能很好地保持还原前固体粉末的微观形貌,从而避免了采用液相还原后期因官能团的减少而团聚的现象。对所制备石墨烯材料的结构及电化学性能表征,证实了以上还原方法通过减少团聚增加了石墨烯电极材料的可用比表面,并改变了电解液在石墨烯材料中的扩散,从而最终使石墨烯的

比电容达到 $336 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 且 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 高扫速下仍保持了 $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上的比电容值, 大大地提高了石墨烯基超级电容器的电化学性能, 增加了超级电容器实际应用的前景。

致谢 感谢许高杰研究员提供的帮助, 感谢张娟、孙旭东等课题组成员的有益交流。

参考文献:

- [1] Huang Yi, Liang Jiajie, Chen Yongsheng. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors[J]. *Small*, 2012, 8(12):1805-1814.
- [2] Zhang Lili, Zhou Rui, Zhao X S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Materials Chemistry*, 2010, 10(20):5983-5992.
- [3] Zhu Yanwu, Murali S, Cai Weiwei, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 10(22):3906-3924.
- [4] Loh K P, Bao Qiaoliang, Ang P K, et al. The chemistry of graphene[J]. *Materials Chemistry*, 2010, 10(20):2277-2289.
- [5] Wang Rui, Hao Yufeng, Wang Ziqian, et al. Large-diameter graphene nanotubes synthesized using Ni nanowire templates[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(12):4844-4850.
- [6] Yu Qingkai, Jauregui L A, Wu Wei, et al. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(10):443-449.
- [7] Janowska I, Chizari K, Ersen O, et al. Microwave synthesis of large few-layer graphene sheets in aqueous solution of ammonia[J]. *Nano Research*, 2010, 3(2):126-137.
- [8] Cheng Qian, Tang Jie, Ma Jun, et al. Graphene and nanostructured MnO_2 composite electrodes for supercapacitors[J]. *Carbon*, 2011, 49(9):2917-2925.
- [9] Khan U, O'Neill A, Lotya M, et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene[J]. *Small*, 2010, 6(7):864-871.
- [10] 康维. 电化学超级电容器—科学原理及技术应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:467-469.
- [11] Cheng Jianhao, Cullen W G, Jang C, et al. Defect Scattering in Graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102:1-4.
- [12] Tang Bo, Hu Guoxin, Gao Hanyang. Raman spectroscopic characterization of graphene[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2010, 45(5):369-407.

High-performance Graphene by Liquid-solid Reduction and its Application in Supercapacitors

LI Xuan-fu^{1,2}, ZHOU Ming¹, TIAN Tian¹, QIN Lu-chang^{1,3*}

(1.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

2.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

3.University of North Carolina at Chapel Hill, NC 27599-3255, USA)

Abstract: Using the oxidation-reduction method, the high-performance graphene is prepared from graphite utilizing the liquid-solid reduction in which agglomeration is effectively avoided. Its specific capacitance (SC) in supercapacitors reaches $336 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (measured by cyclic voltammetry at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) in comparison with the SC of liquid reacted graphene and solid reacted graphene being $270 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ and $316 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The functional groups in partially reduced graphene oxide reduces the agglomeration of the graphene sheets. As a result, the diffusion of electrolyte ions between graphene sheets is improved and eventually led to improved electrochemical performance when used in supercapacitors.

Key words: liquid-solid reduced graphene; agglomeration of graphene; high specific capacitance; oxidation-reduction method; supercapacitor

(责任编辑 史小丽)