

文章编号: 1674 - 2869(2019)02 - 0103 - 06

多孔石墨烯的制备及其在超级电容器中的应用

郭 畅, 郑葛花, 张媛媛, 曾 婷*, 万其进*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205

摘 要: 采用催化刻蚀法, 制备出作为一种大比表面积、高导电性的、已被广泛用作超级电容器的二维碳电极材料。石墨烯的多孔材料由于其多孔结构能够加快离子的扩散, 使得比电容进一步增加, 增强了其双电层电容性能。多孔还原氧化石墨烯(hrGO), 并将其用作超级电容器的电极材料。同时利用透射电子显微镜、X射线电子能谱和电化学技术对制备出的hrGO进行表征。利用循环伏安法和恒电流充放电技术对比了未刻蚀孔的还原氧化石墨烯(rGO)和hrGO的超级电容性能。当电位在-1~0 V范围内时, hrGO的比电容要大于未刻蚀的rGO的比电容, 当扫速为10 mV/s时, 其比电容可达到33 mF/cm²; 当电流密度为0.2 mA/cm²时, hrGO的比电容仍要大于未刻蚀的rGO的比电容, 与循环伏安测试中得到的结论一致。在充放电达到3 000次循环后, 比电容保持在初始值的87%。上述结果表明该方法制备的多孔石墨烯具有良好的超级电容性能, 适用于超级电容器负极材料。

关键词: 石墨烯; 超级电容器; 多孔材料; 双电层电容器

中图分类号: O69 文献标识码: A doi: 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2019. 02. 001

Fabrication of Holey Graphene and Its Application in Supercapacitors

GUO Chang, ZHENG Gehua, ZHANG Yuanyuan, ZENG Ting*, WAN Qijin*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Graphene, a two-dimensional carbon material with large specific surface and high conductivity, has been widely used as electrode material in application of supercapacitors. The porous-feature of graphene-based materials can provide a high-speed ionic diffusion, with a result of the improved specific capacity and property of electrical-double-layer capacity. In this work, the holey reduced graphene oxide (hrGO) were prepared by the catalytic etching method, and served as the electrode in supercapacitors. The synthesized hrGO was characterized by transmission electron microscopy, energy dispersive X-Ray spectroscopy and electrochemical techniques, and the specific capacitances of reduced graphene oxide (rGO) and hrGO were measured by cyclic voltammetry (CV) and the galvanostatic charge-discharge technique (GCD). The specific capacitance of hrGO is 33 mF/cm² in the potential range of -1- 0 V, at a scan rate of 10 mV/s, higher than that of rGO. In GCD studies, hrGO shows a better-defined electrical-double-layer behavior than rGO without etching at the current density of 0.2 mA/cm². The results are consistent with CV results. Then after 3 000 charge-discharge cycles, hrGO still maintains 87% of its initial capacitance. Therefore, the hrGO with excellent supercapacitor performances is expected to be applied as a negative electrode material of supercapacitors.

Keywords: graphene; supercapacitors; holey materials; electrical-double-layer capacitor

收稿日期: 2019-01-05

基金项目: 国家自然科学基金(61701352)

作者简介: 郭 畅, 硕士研究生。E-mail: jasper_chang_guo@126.com

*通讯作者: 万其进, 教授, 博士研究生导师。E-mail: rsqjinwan@163.com;

曾 婷, 博士, 讲师。E-mail: tingzeng1201@outlook.com

引文格式: 郭畅, 郑葛花, 张媛媛, 等. 多孔石墨烯的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(2): 103-108.

由于人口的增长以及对化石燃料过度使用,导致资源面临枯竭、环境遭受严重破坏等诸多问题。人们急需一种清洁可持续的能源供应来满足全球发展需求^[1]。太阳能、水能和风能等可再生能源作为可再生的清洁能源,在全球已被广泛使用^[2],然而,如何将这些可再生能源转化的能量有效储存,仍是有待解决的难题。储能设备主要分为电池和超级电容器两种^[3],以锂离子电池为代表的离子电池由于其超高的功率密度常常被应用于各类消费级电子移动设备。然而,电子和离子传输迟缓导致的各种电阻损耗,会使得电池在大功率下运行时产生高热量以及充放电过程中的枝状晶体生长^[4],从而容易导致一系列的安全问题。超级电容器,也被称作电化学电容器,作为一种高比电容储能设备^[5]被应用于发电站、公共交通等领域。碳材料由于其大比表面积和高导电性^[6],近年来在电化学传感^[7-10]、电催化^[11]、燃料电池^[12-13]等多个领域被广泛研究。同时,石墨烯作为一种优质的基底碳材料,通过负载不同的金属氧化物来作为赝电容器或非对称电容器的正极材料^[14]。而超级电容器的负极材料更多的是碳纳米管^[15]、活性炭^[16-19]、生物质碳^[20]等。多孔石墨烯作为一种新型碳材料,不仅具有石墨烯本身的优良特性,且疏松多孔的表面结构不仅可以为材料提供更大的有效比表面积,还可以为离子的传输提供孔道从而提高离子传输速率^[21]。本文采用催化刻蚀法^[22],通过加入乙酸银在高温下催化刻蚀氧化石墨烯(graphite oxide, GO),制备出多孔还原氧化石墨烯(holey reduced graphene oxide, hrGO),并将其作为超级电容器负极材料进行了一系列电化学研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要仪器 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM): JEOL-JSM-7100F, 日本电子;能量色散X射线(X-ray diffraction, XRD)光谱仪:日本电子;纯水仪:NW系列超纯水系统,力康生物医疗科技控股有限公司;超声波清洗仪:KQ-100, 昆山市超声仪器有限公司;电化学工作站:CHI760E, 上海辰华公司;所有电化学测试采用三电极体系:玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE, 直径为3.0 mm)和各种修饰电极为工作电极、辅助电极为铂丝电极、饱和甘汞电极为参比电极。本文所有的电位值均是相对于饱和甘汞电极而言。

1.1.2 主要试剂 铁氰化钾、亚铁氰化钾、硫酸钠、无水乙醇、乙酸银(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司);全氟磺酸(nafion, 质量分数95%, 阿拉丁试剂有限公司);单层GO(南京先丰纳米科技有限公司)。

1.2 材料与电极制备

1.2.1 材料制备 称取50 mg GO与7.68 mg乙酸银粉末加入到30 mL去离子水中,超声混合2 h至溶液澄清后转移至瓷舟内,在鼓风干燥箱内以60 °C恒温彻底烘干,然后将瓷舟转移到管式炉内,在氮气气氛下以5 °C/min的升温速率从室温升至350 °C并恒温3 h。待材料冷却至室温后,再在空气下以5 °C/min的升温速率从室温升至300 °C并恒温3 h。冷却至室温后取出材料,加入到30 mL 3.6 mol/L硝酸溶液在80 °C下加热回流2 h,经过多次洗涤、抽滤至滤液pH > 6后将材料取出烘干,即得到hrGO固体颗粒。用上述相似的方法,不加入乙酸银,制备出了未刻蚀孔的还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)固体颗粒。

1.2.2 电极制备 按照体积比V(nafion):V(乙醇):V(水)为1:80:80配置混合溶液,精确称取hrGO固体颗粒6 mg,分别加入2 mL上述混合溶液,超声制得3 mg/mL hrGO悬浊液。将玻碳电极用0.05 μm的Al₂O₃抛光粉打磨,用无水乙醇、超纯水分别超声清洗5 min,然后在红外干燥箱内烘干后,取上述5 μL悬浊液均匀滴涂到GCE电极表面上,在红外灯干燥箱内烘干即可得到多孔石墨烯修饰的玻碳电极hrGO/GCE。用相同的方法制备3 mg/mL rGO悬浊液以及rGO/GCE修饰电极。

2 结果与讨论

2.1 hrGO的形貌及结构表征

对未刻蚀孔的rGO与刻蚀孔的hrGO分别进行了TEM表征,从图1可以明显看出,在同样的放大倍数下,rGO和hrGO均呈现出薄片状,未刻蚀孔的rGO表面致密均匀,而hrGO的表面有很多圆形

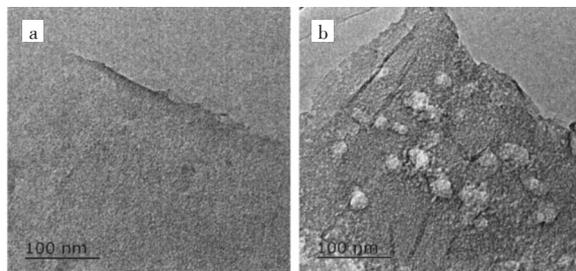


图1 TEM图:(a)rGO,(b)hrGO

Fig. 1 TEM images: (a) rGO, (b) hrGO

的孔^[22],且尺寸均匀,孔直径约为20 nm,说明已成功制备了hrGO。

通过EDX对rGO与hrGO材料的元素进行定性分析,从图2可以看出,与rGO相似,hrGO主要组成为碳元素(C)和氧元素(O),这是因为两种材料的原材料均为GO,且材料中仍有未被完全还原掉的含氧官能团。图2中出现的Cu峰(大约在8 keV)为测试时使用的铜网的特征峰,并非材料自身的峰。从图2中还可以看出,hrGO的图谱中并未出现制备材料时加入的乙酸银中Ag的特征峰(大约在2.9 keV),故可判断在酸洗过程中,多孔石墨烯表面的银纳米颗粒已经被完全去除。

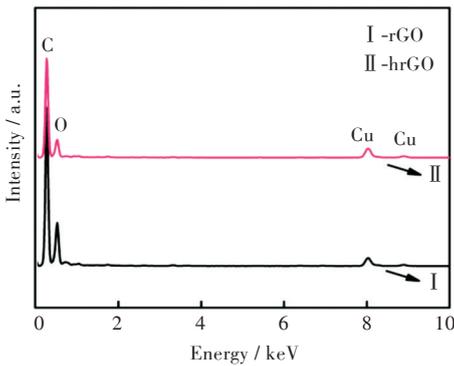


图2 rGO和hrGO的EDX图谱

Fig. 2 EDX spectra of rGO and hrGO

2.2 hrGO的电化学性能研究

首先采用了循环伏安法研究了GCE (I), rGO/GCE (II), hrGO/GCE (III)三种不同电极在1 mol/L Na₂SO₄溶液中的双电层电容性能,扫描速率为10 mV/s,扫描电位范围为-1~0 V。从图3(a)可以看出,在扫描速率为10 mV/s时,rGO/GCE (II)与hrGO/GCE (III)呈对称的类矩形形状,说明其在低扫描速率具有良好的双电层特性。通过计算,rGO/GCE (II)和hrGO/GCE (III)在扫描速率为10 mV/s时,比电容相较于GCE (I)有明显增大,分别可达到21 mF/cm²,33 mF/cm²。这是因为双电层电容器(EDLC)的比电容与所使用的电极的有效面积成比例。相较于未经过刻蚀的还原氧化石墨烯制备的修饰电极rGO/GCE (II),由于多孔石墨烯的多孔特性,使得材料的有效比表面积进一步增大,离子可以在单位时间内接触到更多的材料^[23],所以hrGO/GCE (III)所得的比电容数值最大。这说明修饰hrGO材料以后,电极的双电层电容性能增强^[24]。

接着利用循环伏安法探讨了GCE (I), rGO/GCE (II), hrGO/GCE (III)三种电极在1 mol/L Na₂SO₄溶液中的比电容与扫描速率之间的关系。

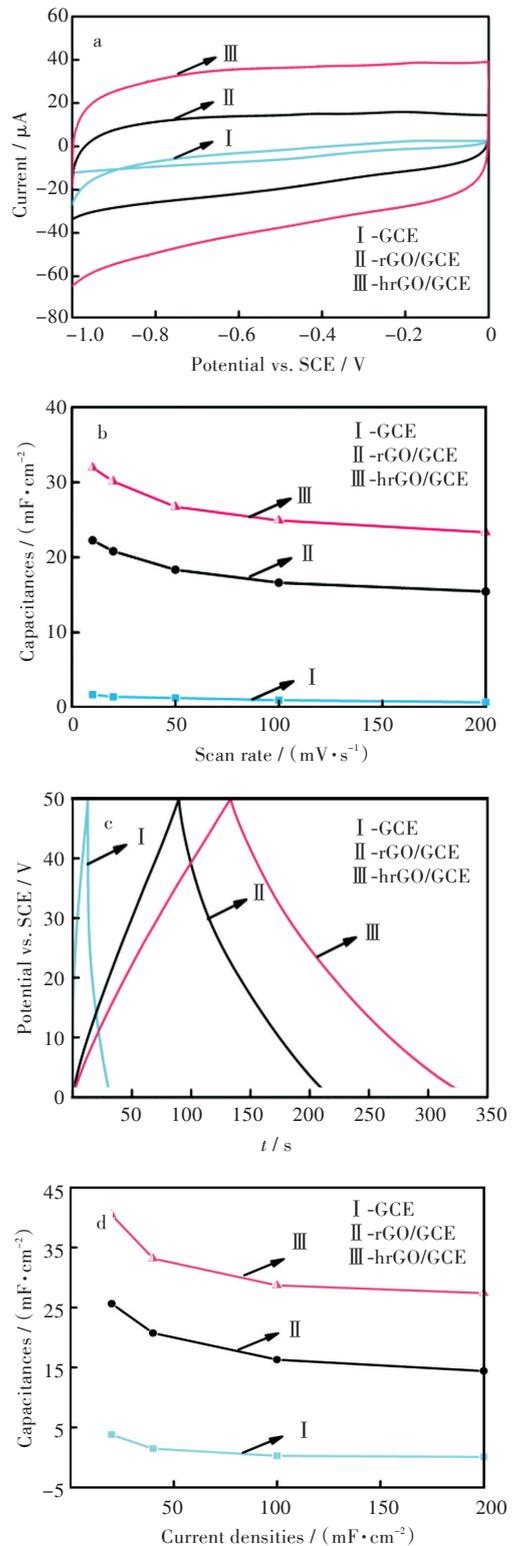


图3 三种电极:(a)在1 mol/L Na₂SO₄溶液中的循环伏安图,(b)在不同扫描速率下的比电容折线图,(c)在1 mol/L Na₂SO₄溶液中的恒电流充放电曲线,(d)在不同电流密度下的比电容

Fig. 3 Three kinds of electrodes: (a) CV curves in 1 mol/L Na₂SO₄, (b) variations of specific capacitance line chart at different scan rates, (c) galvanostatic charge / discharge curves in 1 mol/L Na₂SO₄, (d) variations of specific capacitance as a function of current densities

从图3(b)可以看出,在任意一扫速下,hrGO/GCE(III)的比电容均要大于rGO/GCE(II)的比电容,根据计算得知,扫描速率从10 mV/s增加到200 mV/s时,hrGO/GCE(III)的比电容保持率可达到72%,而rGO/GCE(II)的比电容保持率仅为69%。由此可以看出,刻蚀孔后,材料的倍率性能得到提升。所得比电容随扫描速率的增加而减小,是因为在快扫速条件下,离子在短时间内无法完全接触到材料表面^[25],故会导致在高速充放电时比电容有较为明显的下降。

为了进一步研究hrGO的双电层电容性能,本文还利用恒电流充放电技术对不同修饰电极进行了进一步的电化学研究。图3(c)记录充放电电流密度为0.2 mA/cm²和扫描电位范围为-1~0 V时GCE(I)、rGO/GCE(II)和hrGO/GCE(III)三种电极在1 mol/L Na₂SO₄溶液中的恒电流充放电曲线。从图3(c)可以看出,相较于GCE(I)、rGO/GCE(II)和hrGO/GCE(III)的充放电时间更长,且充放电曲线呈现出一个较为明显的近似等腰三角形,表明GCE经过修饰rGO和hrGO材料后,电极的双电层电容性能增强。经计算,在电流密度为0.2 mA/cm²时,rGO/GCE(II)的比电容为27.7 mF/cm²,而hrGO/GCE(III)的比电容更大,在同样的电流密度下可达到37 mF/cm²。这与在CV中得到的结论大致相同。这说明rGO被刻蚀成hrGO以后,由于其多孔结构,在同样的电流密度和扫描速度下,离子能够更容易扩散至电极表面^[26],使得电极的双电层电容性能得到进一步增强。

图3(d)比较了GCE(I)、rGO/GCE(II)和hrGO/GCE(III)三种不同电极在1 mol/L Na₂SO₄溶液中的电流密度和比电容的关系。从图3(d)可以看出,在任意一电流密度下,hrGO/GCE(III)的比电容均要大于rGO/GCE(II)的比电容。当电流密度从0.2 mA/cm²增加到2 mA/cm²时,hrGO/GCE(III)仍能保持67%的比电容,而rGO/GCE(II)的比电容保持率仅为64%。这与在循环伏安法的研究中得到的结论相近,这是由于刻蚀孔后,使得在高电流密度和高扫描速度下,离子能够在短时间内更快地扩散材料的表面,使得倍率性能得到提升。

为了研究电极的稳定性,在1 mA/cm²条件下

进行了3 000圈的恒电流充放电测试。图4展示了扫描圈数与电容保持率之间的关系。由图4可知,在前200圈时,比电容呈现略微的下降;大约到400圈时趋于稳定;至3 000圈时,电容保持率为87%。这些结果表明修饰电极具有较好的稳定性。前期的下降可能是材料在扫描过程中从电极表面有所脱落所致。关于如何改进制备电极的方法将在今后的研究中进一步探讨。

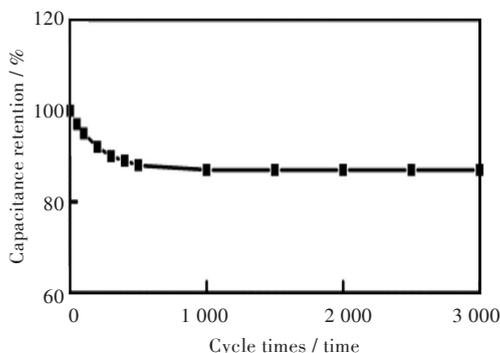


图4 比电容保持率与扫描圈数的关系折线图

Fig. 4 Polyline diagram of relationship between specific capacitance retention and number of scanning cycles

3.3 本工作与其他文献比较

为了进一步探讨该材料的超级电容性能,与目前已发表的石墨基超级电容器进行了比较。为了保持一致,均选用三电极体系的结果进行比较。由于大多数研究根据质量来计算比电容,为了方便比较,进行了换算,计算公式如下:

$$C_{s,GCD} = \frac{1}{2} \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (1)$$

其中, $C_{s,GCD}$ 是指在恒电流充放电测试中电极的比电容,单位是F/g; I 是电流,单位是A; Δt 是充放电时间,单位是s; ΔV 是电位窗宽度,单位是V; m 为电极表面有效物质的质量,单位为g。

在图3中,当电流密度为0.2 mA/cm²时的比电容换算后得到比电容约为178 F/g。与表1中其他文献的结果进行横向对比,可以发现,本实验制备的多孔还原氧化石墨烯具有一个相对较大的比电容,且其他文献的电解液绝大部分为强酸强碱,可能会造成电容器装置腐蚀,容易引发安全隐患,而本工作使用的1 mol/L Na₂SO₄溶液属于中性电解质,对环境更加友好。

表1 石墨烯基超级电容器文献比较

Tab. 1 Comparison with other graphene-based supercapacitors

电极材料	电解液	比电容 / (F/g)	参考文献
GR / NF	6 mol/L KOH	164	27
海绵状石墨烯	1 mol/L H ₂ SO ₄	68	28
N-GR/CNT	6 mol/L KOH	180	29
N-doped rGO	1 mol/L H ₂ SO ₄	103.2	30
微孔多孔石墨烯	1 mol/L H ₂ SO ₄	93	31
EG-rGO	1 mol/L Na ₂ SO ₄	131.6	32
hrGO	1 mol/L Na ₂ SO ₄	178	本研究

3 结 语

本文以催化刻蚀法^[22],在高温下催化刻蚀制备出hrGO,并将其应用在超级电容器中。由于其多孔的特殊结构,离子能在短时间内在电极表面更好的扩散,使得比电容进一步增加,且倍率性能得到改善。利用循环伏安法进行测试时,hrGO制备的修饰电极在扫速为10 mV/s时,比电容可以达到33 mF/cm²。利用恒电流充放电法进行测试时,hrGO制备的修饰电极在电流密度为0.2 mA/cm²时,比电容可以达到37 mF/cm²。在3 000圈的恒电流充放电测试后,仍可保持87%的比电容,因此材料具有良好的稳定性。这主要是因为hrGO表面具有多孔结构,一方面为带电离子的转移提供了通道,能够缩短离子转移路径,使得离子更快速的扩散到电极表面;另外,由于其多孔结构提供了更大的比表面积,hrGO能在单位质量下暴露出更多活性位点,更加有利于电荷的积累^[33]。综上所述,hrGO具有良好的双电层电容性能和稳定性,可作为超级电容器的负极材料。

参考文献

- [1] LASHOF D A, AHUJA D R. Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming [J]. *Nature*, 1990, 344(6266):529-531.
- [2] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012, 488(7411):294-303.
- [3] WINTER M, BRODD R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(3):1021-1021.
- [4] LIU H W, LIU H F, HAN X Y. Core-shell CeO₂ micro/nanospheres prepared by microwave-assisted solvothermal process as high-stability anodes for Li-ion batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21(1): 291-295.
- [5] YU S Y, YANG N J, ZHANG H, et al. Electrochemical supercapacitors from diamond [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(33): 18918-18926.
- [6] YU J, ZHANG Y Y, LI H, et al. Electrochemical properties and sensing applications of nanocarbons: a comparative study [J]. *Carbon*, 2018, 129: 301-309.
- [7] QIU Z P, YU J, YAN P, et al. Electrochemical grafting of graphene nano platelets with aryl diazonium salts [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(42): 28291-28298.
- [8] SU D D, ZHANG Y Y, WANG Z J, et al. Decoration of graphene nano platelets with gold nanoparticles for voltammetry of 4-nonylphenol [J]. *Carbon*, 2017, 117: 313-321.
- [9] WANG D, WANG J, LIU Z E, et al. High-performance electrochemical catalysts based on three-dimensional porous architecture with conductive interconnected networks [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(42):28265-28273.
- [10] LIU Y, QIU Z P, WAN Q J, et al. High-performance hydrazine sensor based on graphene nano platelets supported metal nanoparticles [J]. *Electroanalysis*, 2016, 28(1):126-132.
- [11] BU Y F, NAM G, KIM S, et al. A tailored bifunctional electrocatalyst: boosting oxygen reduction/evolution catalysis via electron transfer between N-Doped graphene and perovskite oxides [J]. *Small*, 2018, 14(48): 1802767.
- [12] LIAO H L, QIU Z P, WAN Q J, et al. Universal electrode interface for electrocatalytic oxidation of liquid fuels [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(20):18055-18062.
- [13] LI H, ZHANG Y Y, WAN Q J, et al. Expanded graphite and carbon nanotube supported palladium nanoparticles for electrocatalytic oxidation of liquid fuels [J]. *Carbon*, 2018, 131:111-119.
- [14] ZHANG Z Y, XIAO F, QIAN L H, et al. Facile synthesis of 3D MnO₂-graphene and carbon nanotube-graphene composite networks for high-performance,

- flexible, all-solid-state asymmetric supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4 (10) : 1400064.
- [15] XIAO X, LI T Q, PENG Z H, et al. Freestanding functionalized carbon nanotube-based electrode for solid-state asymmetric supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2014, 6: 1–9.
- [16] HONG M S, LEE S H, KIM S W. Use of KCl aqueous electrolyte for 2 V manganese oxide/activated carbon hybrid capacitor [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5(10) : A227–A230.
- [17] KHOMENKO V, RAYMUNDO-PINERO E, BÉGUIN F. Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2 V in aqueous medium [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153 (1) : 183–190.
- [18] PENG S, LI L, WU H B, et al. Controlled growth of NiMoO₄ nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(2) : 1401172.
- [19] DAI C S, CHIEN P Y, LIN J Y, et al. Hierarchically structured Ni₃S₂/carbon nanotube composites as high performance cathode materials for asymmetric supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(22) : 12168–12174.
- [20] XIONG W, GAO Y S, WU X, et al. Composite of macroporous carbon with honeycomb-like structure from mollusc shell and NiCo₂O₄ nanowires for high-performance supercapacitor [J]. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2014, 6(21) : 19416–19423.
- [21] XU Y X, LIN Z Y, ZHONG X, et al. Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage [J]. *Nature Communications*, 2014(5) : 4554.
- [22] LIN Y, WATSON K A, KIM J W, et al. Bulk preparation of holey graphene via controlled catalytic oxidation [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(17) : 7814–7824.
- [23] ZHANG W L, LIN N, LIU D B, et al. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications [J]. *Energy*, 2017, 128: 618–625.
- [24] QU D Y, SHI H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 74(1) : 99–107.
- [25] WANG D W, LI F, LIU M, et al. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage [J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 47(2) : 373–376.
- [26] BOUKHALFA S, GORDON D, HE L, et al. In situ small angle neutron scattering revealing ion sorption in microporous carbon electrical double layer capacitors [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3) : 2495–2503.
- [27] CHEN Y, ZHANG X, YU P, et al. Electrophoretic deposition of graphene nanosheets on nickel foams for electrochemical capacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9) : 3031–3035.
- [28] XU Z W, LI Z, HOLT C M B, et al. Electrochemical supercapacitor electrodes from sponge-like graphene nanoarchitectures with ultrahigh power density [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(20) : 2928–2933.
- [29] YOU B, WANG L L, YAO L, et al. Threedimensional N-doped graphene-CNT networks for supercapacitor [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49 (44) : 5016–5018.
- [30] LEE S H, KIM H W, HWANG J O, et al. Three-dimensional self-assembly of graphene oxide platelets into mechanically flexible macroporous carbon films [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122 (52) : 10282–10286.
- [31] CHEN C M, ZHANG Q, HUANG C H, et al. Macroporous 'bubble' graphene film via template-directed ordered-assembly for high rate supercapacitors [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48 (57) : 7149–7151.
- [32] ZHANG X, ZHANG H T, LI C, et al. Recent advances in porous graphene materials for supercapacitor applications [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4 (86) : 45862–45884.
- [33] SALUNKHE R R, TANG J, KOBAYASHI N, et al. Ultrahigh performance supercapacitors utilizing core-shell nanoarchitectures from a metal-organic framework-derived nanoporous carbon and a conducting polymer [J]. *Chemical Science*, 2016, 7 (9) : 7504–7523.