

石墨烯基气凝胶的制备及其超电容性能研究

阎子峰¹, 吴小中¹, 邢伟^{1,2}

(1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东青岛 266580; 2. 中国石油大学理学院, 山东青岛 266580)

摘要:采用氧化石墨烯自组装法制备出氧化石墨烯气凝胶(GOA),并采用高温(1 100 ℃)氢气还原进一步制备石墨烯气凝胶(GA)。采用氮气吸附、FT-IR、元素分析和电化学测试等手段对其进行表征。结果表明:制备的两种气凝胶具有较高的BET比表面积(均约为 $870 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);GOA表面具有丰富的含氧官能团,GA表面氧含量极低;GOA与GA的碳氧摩尔比分别为1.7和69.9;在低电流密度下($0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$),具有高表面官能度的GOA比电容达 $155.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,而低表面官能度的GA表现出高倍率的超电容性能。

关键词:超级电容器;石墨烯基气凝胶;表面官能度;电极材料;比电容

中图分类号:TM 53 文献标志码:A

Preparation of graphene-based aerogels and their supercapacitive performance

YAN Zi-feng¹, WU Xiao-zhong¹, XING Wei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. College of Science in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: A self-assembly method was adopted to synthesize graphene oxide aerogel (GOA), which was further reduced by hydrogen at 1 100 ℃ to obtain graphene aerogel (GA). Nitrogen adsorption analysis results show that both aerogels possess high BET surface areas (approximate $870 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). FT-IR analysis results reveal that the surface of GOA has more oxygen-containing groups than those of GA. Elemental results display that the C/O molar ratios of GOA and GA are 1.7 and 69.9, respectively. Electrochemical measurements show that at the current density of $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the specific capacitance of GOA with high surface functionalized degree could reach up to $155.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, while GA with low surface functionalized degree exhibits a high-rate supercapacitive performance.

Key words: supercapacitor; graphene-based aerogel; surface functionalized degree; electrode materials; specific capacitance

作为一种二维 sp^2 杂化炭材料,石墨烯材料具有大比表面积、高电导率以及良好的机械强度等性能,被广泛用作超级电容器电极材料^[1-5]。石墨烯材料的制备方法主要有机械剥离法、外延生长法、气相沉积法和电弧放电法^[6-9],这些方法通常需要苛刻的制备条件,不适合大批量生产石墨烯材料,研究者通常采用化学还原氧化石墨烯法制备石墨烯基材料。然而由氧化石墨制备三维结构的石墨烯基气凝胶的报道较为少见。在较低的温度下($<100 \text{ }^\circ\text{C}$),通过加入

还原剂在水热条件下可制备石墨烯基气凝胶^[10-11]。然而,氧化石墨烯的还原过程中通常伴随着含氧官能团的脱除而使还原的氧化石墨憎水性增加,最终导致石墨烯片层的堆叠、三维石墨烯材料比表面积较低。笔者以鳞片石墨为原料,通过 Hummers 法制备氧化石墨,采用低温自组装法制备氧化石墨烯气凝胶,经氢气高温还原得到石墨烯气凝胶,探究这两种具有不同表面官能度的石墨烯基气凝胶的超电容性能。

收稿日期:2013-07-13

基金项目:山东省自然科学基金杰出青年基金项目(JQ201215)

作者简介:阎子峰(1965-),男,教授,博士,博士生导师,主要从事多相催化与新型催化剂、多孔材料的合成与应用、新能源材料等方面的研究。

E-mail: zfyancat@upc.edu.cn。

1 实验

1.1 材料制备

鳞片石墨(1.2 μm)购于青岛瑞盛石墨有限公司,其他试剂购于上海化学试剂公司。采用 Hummers 法^[12]制备氧化石墨:将 1 g 鳞片石墨加入到溶有 1 g 硝酸钠的 100 mL 浓硫酸的圆底烧瓶中,并将其置于冰浴中搅拌;将 6 g 高锰酸钾缓慢加入到上述溶液中,并保持溶液温度不超过 20 $^{\circ}\text{C}$;将溶液在冰浴下搅拌 2 h,然后在 35 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下搅拌 0.5 h;逐滴加入 46 mL 70 $^{\circ}\text{C}$ 去离子水(产生的热使溶液温度升至 98 $^{\circ}\text{C}$);向上述溶液中加入 140 mL 70 $^{\circ}\text{C}$ 去离子水后,再加入 20 mL 30% 双氧水终止反应;产物过滤洗涤至滤液呈中性后,50 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥后即得氧化石墨。以 $m_{\text{氧化石墨}}/V_{\text{去离子水}} = 5 \text{ mg/mL}$ 比例将氧化石墨与去离子水混合,在超声波清洗器中超声分散 12 h 以上,得到分散均匀的氧化石墨烯水溶液。然后将其密封于容器,转移到烘箱中,在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 72 h。上述水凝胶转移至索氏提取器中用丙酮洗涤两次后经二氧化碳超临界干燥后得到氧化石墨烯气凝胶,命名为 GOA;然后将 GOA 进一步在氢气气氛中 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 热还原 1 h,得到石墨烯气凝胶,命名为 GA。

1.2 材料表征

样品的表面形貌使用扫描电子显微镜(SEM, FEI, Holand)和投射电子显微镜(TEM, JEOL2010, Japan)进行观察;样品的表面性质通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet 5700, USA)进行分析;样品化学组成通过元素分析仪(EA, Vario EL cube, Germany)测定。

1.3 电化学测试

用泡沫镍将电极材料压制成工作电极,电极中的电极材料质量约为 2 mg。为保证电极材料与 30% KOH 电解液充分浸渍,将工作电极在电解液中进行抽真空处理。在 CHI660D 电化学工作站上以铂片为对电极、饱和甘汞电极为参比电极,采用三电极体系通过循环伏安、恒流充放电测试材料的电化学电容性能。

2 结果分析

2.1 样品结构分析

在典型的实验中,将 20 mL 氧化石墨烯(5 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)水溶液加入到玻璃瓶中,密封后转移至烘箱,85 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 72 h(图 1(a)),分散均匀的氧化石墨

烯水溶液经过水热处理后自组装成圆柱状的氧化石墨烯水凝胶。从图 1(b)可以看出,该气凝胶是由随机排列的石墨烯片层组成的三维结构骨架。从图 1(c)可见,该气凝胶具有多处有序的一类石墨结构,表明氢气气氛下对 GOA 还原成功。图 1(c)中 GA 的选区电子衍射图片显示,内衍射环的亮度高于外衍射环,表明该气凝胶是由多层石墨烯片层组成^[13-14]。另外,表 1 显示两种材料的 BET 比表面积均约为 870 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,远大于一步还原法制备的石墨烯基凝胶的比表面积^[10-11];经过氢气还原后,气凝胶的孔容与平均孔径都略微增大,这是由还原过程中伴随着氧化石墨烯表面的含氧官能团的脱除所致。

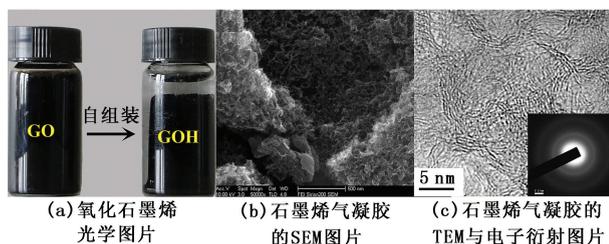


图 1 样品结构

Fig. 1 Structure of samples

表 1 样品比表面及孔结构参数

Table 1 BET surface area and pore-structure parameters of GOA and GA

样品	比表面积 $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	总孔容 $V_{\text{t}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径 D_{A}/nm
GOA	866	1.69	7.8
GA	867	1.90	8.8

2.2 表面性质分析

分别将 GOA 和 GA 分散在去离子水及无水乙醇溶液中,溶液质量浓度均为 0.1 mg/mL 。从图 2(a)可以看出,GOA 在两种溶剂中的分散液均为黑色,且在乙醇中具有较好的分散度,表明氧化石墨烯

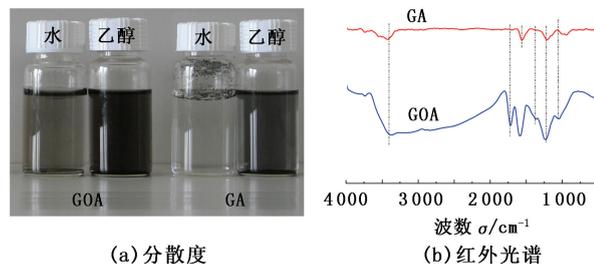


图 2 GOA 和 GA 的分散度和红外光谱

Fig. 2 Dispersion and IR spectrum of GOA and GA

气凝胶具有一定的憎水性。相比 GOA,GA 不但无法在去离子水中分散,反而在分散过程中附着在瓶壁上;GA 在无水乙醇中分散度较好,表明氢气还原后,由于表面含氧官能团的脱除,石墨烯基气凝胶的

憎水性进一步增强。

由图2(b)看出,氧化石墨烯的 FT-IR 谱图具有以下特征峰: O—H 键伸缩振动(3 000 ~ 3 500 cm^{-1})、羰基与羧基中 C=O 键伸缩振动(约 1 720 cm^{-1})、未被氧化的石墨晶面骨架振动及 C=C 键的伸缩振动(约 1 620 cm^{-1})、羟基中 O—H 键弯曲振动(约 1 400 cm^{-1})、环氧基中 C—O 键伸缩振动(约 1 226 cm^{-1})及烷氧基中 C—O 键伸缩振动(约 1 052 cm^{-1})^[15-16]。经过氢气热还原后,所有含氧官能团含量均显著降低且在 1568 cm^{-1} 处出现新的特征峰,对应为石墨烯片层碳骨架振动。由此可知,氧化石墨烯气凝胶表面因具有丰富的含氧官能团而具有比石墨烯气凝胶高的表面官能度。另外,氧化石墨烯的还原过程中通常伴随着含氧官能团的脱除,所以常用 $n(\text{C})/n(\text{O})$ 衡量石墨烯的还原程度,采用元素分析法计算出还原前后两种气凝胶的 $n(\text{C})/n(\text{O})$ 分别为 1.7 和 69.9,对应于采用四探针法测得的电导率分别为 1.2×10^{-3} 、22 S/m,可见具有低表面官能度的 GA 具有显著高于 GOA 的电导率。

2.3 电化学电容性能分析

为研究 GOA 与 GA 的电化学电容性能,两种材

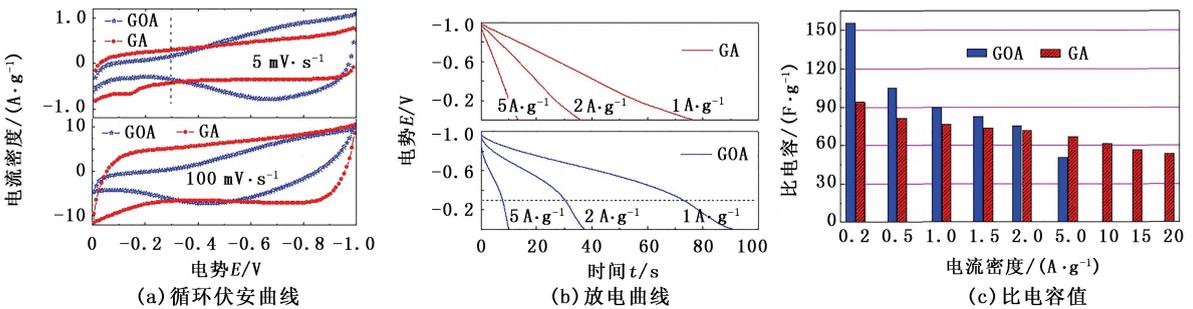


图3 GOA 和 GA 的超电容性能曲线

Fig.3 Supercapacitive performance curves of GOA and GA

从图3(c)看出,当电流密度不大于 2 A/g 时,GOA 具有比 GA 更大的比电容,这是由于在小电流密度下 GOA 表面的含氧官能团可与电解液离子发生充分的法拉第反应从而引入更多的赝电容,而在较高的电流密度下 ($>2 A/g$),GA 具有较大的比电容,且当电流密度从 2 A/g 增大到 20 A/g 时其比电容保持率高达 75%,表现出优异的倍率性能,这是由于 GA 具有更高的电导率,从而使其比表面积在大的电流密度下仍可得到较为充分的利用。

3 结论

(1)两种气凝胶(GOA 和 GA)均具有远大于一

料均被压制成电极并在 KOH 电解液中采用三电极测试体系测试其超电容性能。图3(a)中,在 5 与 100 mV/s 的扫描速率下,GA 的循环伏安曲线均表现出理想的矩形,表明其储能机理为双电层储能。GOA 的循环伏安曲线为非理想矩形,在 5 mV/s 扫描速率下的曲线由两部分组成:在 0.0 ~ -0.3 V,电流密度随电压变化不大,主要表现为双电层储能;在 -0.3 ~ -1.0 V,电流密度随电压变化很大,说明在该电压范围内其储能机理除了双电层机理外还包括含氧官能团引入赝电容进行储能,在该过程中发生的赝电容储能机理^[17]为



从图3(b)可以看出,在不同电流密度下,GA 的放电曲线基本为直线,表明其储能机理主要为双电层储能。相比之下,GOA 放电曲线由两部分组成:0 ~ -0.3 V 窗口范围内曲线为直线,对应为双电层电容储能;在 -0.3 ~ -1.0 V 电压窗口内曲线较为弯曲且具有较长的持续时间,对应为并存的双电层储能和赝电容储能,恒流充放电测试与循环伏安测试结果吻合。

步水热还原法制备的石墨烯气凝胶的比表面积。

(2)在较低的电流密度下具有高表面官能度的 GOA 表面的含氧官能团可与电解液离子发生法拉第反应,从而使其具有较高的比电容;而表面官能度较低的 GA 因具有远高于 GOA 的电导率,从而表现出良好的倍率性能。

参考文献:

[1] EI-KADY M F, STRONG V, DUBIN S, et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors [J]. Science, 2012, 335 (6074):1326-1330.
 [2] LIN Z, LIU Y, YAO Y, et al. Superior capacitance of

- functionalized graphene [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(14):7120-7125.
- [3] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696):666-669.
- [4] QIU Y C, ZHANG X F, YANG S H. High performance supercapacitors based on highly conductive nitrogen-doped graphene sheets [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(27):12554-12558.
- [5] WU Q, SUN Y Q, BAI H, et al. High-performance supercapacitor electrodes based on graphene hydrogels modified with 2-aminoanthraquinone moieties [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(23):11193-11198.
- [6] GAO L B, REN W C, XU H L, et al. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum [J]. *Nature Communications*, 2012, 3(699):1-7.
- [7] POON S W, CHEN W, WEE A T S, et al. Growth dynamics and kinetics of monolayer and multilayer graphene on a 6H-SiC(0001) substrate [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(41):13522-13533.
- [8] SUBRAHMANYAM K S, PANCHAKARIA L S A G, RAO C N R. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11):4257-4259.
- [9] YAN Z, PENG Z W, SUN Z Z, et al. Growth of bilayer graphene on insulating substrates [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(10):8187-8192.
- [10] PHAM H D, PHAM V H, CUONG T V, et al. Synthesis of the chemically converted graphene xerogel with superior electrical conductivity [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(34):9672-9674.
- [11] ZHANG X T, SUI Z Y, XU B, et al. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(18):6494-6497.
- [12] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6):1339.
- [13] GAO W, ALEMANY L B, CI L, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(5):403-408.
- [14] MOOM I K, LEE J, RUOFF R S, et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization [J]. *Nature Communications*, 2010, 1(6):1-6.
- [15] FERNÁNDEZ-MERINO M J, GUARDIA L, PAREDES J I, et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14):6426-6432.
- [16] PARK S H, BAK S M, KIM K H, et al. Solid-state microwave irradiation synthesis of high quality graphene nanosheets under hydrogen containing atmosphere [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(3):680-686.
- [17] SUN G W, LONG D H, LIU X J, et al. Asymmetric capacitance response from the chemical characteristics of activated carbons in KOH electrolyte [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 659(2):161-167.

(编辑 刘为清)