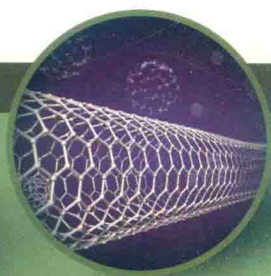
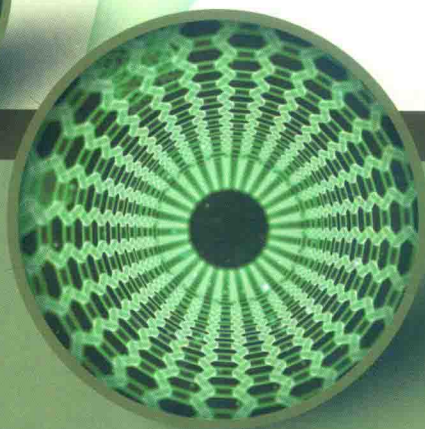
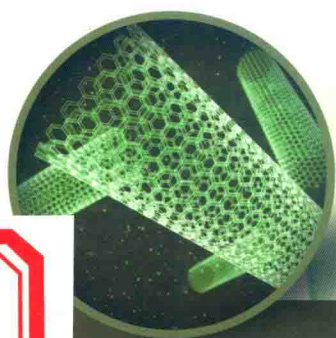


新型纳米能源材料的 制备及性能

李子炯 苏玉玲 著



中国原子能出版社

新型纳米能源材料的 制备及性能

李子炯 苏玉玲 著

中国原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

新型纳米能源材料的制备及性能 / 李子炯, 苏玉玲

著. --北京: 中国原子能出版社, 2018.8

ISBN 978-7-5022-9366-6

I. ①新… II. ①李… ②苏… III. ①新能源—纳米材料—制备②新能源—纳米材料—性能 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 209776 号

内 容 简 介

近年来随着能源缺乏和环境污染等问题的日益加剧,寻求新能源材料和器件已经引起了国内外研究者的广泛关注。新型纳米材料由于其独特的结构和性能在超级电容器和电池等方面具有极大的应用前景。本书对新型纳米能源材料的制备及性能进行了研究,主要包括:氧化石墨烯的控制合成方法、用于高性能储能的独立三维介孔氧化石墨烯、用于高性能电容储能且具有高度多孔结构的 2D 氧化镍纳米片、用于高性能超级电容器的 CNTs/MoS₂/Fe₃O₄ 的可控合成、具有增强电化学能量储存性能的活性苈修饰石墨烯等。本书结构合理,条理清晰,内容丰富新颖,是一本值得学习研究的著作。

新型纳米能源材料的制备及性能

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 张 琳

责任校对 冯莲凤

印 刷 三河市铭浩彩色印装有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 13.25

字 数 237 千字

版 次 2019 年 3 月第 1 版 2019 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-9366-6 定 价 56.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

E-mail: atomep123@126.com

发行电话: 010-68452845

版权所有 侵权必究

前言

近年来随着能源缺乏和环境污染等问题的日益加剧,寻求新能源材料和器件已经引起了国内外研究者的广泛关注。新型纳米材料由于其独特的结构和性能在超级电容器和电池等方面具有极大的应用前景。

本书是根据作者在新型纳米储能材料和器件领域多年的研究成果,并参考了本领域的其他学者工作成果撰写而成,主要工作在郑州轻工业学院完成。第1章阐述氧化石墨烯材料的制备和特性,对氧化石墨烯制备条件以及电化学储能影响规律等进行概括性介绍,指出如何制备高质量的石墨烯材料,这一问题也成为电容器储能器件研究的首要问题。第2章就三维多孔石墨烯的制备、纯化及表征进行了阐述,重点介绍了水热法制备多孔网络石墨烯的工艺优化技术。第3章介绍了用于高性能电容储能具有高度多孔结构的2D氧化镍纳米片,通过简单和可扩展的水热方法设计和合成了二维(2D)多孔结构氧化镍(NiO)纳米片。第4章介绍了用于高性能超级电容器的 $\text{CNTs}/\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的可控合成,通过两步水热法证明了合成碳纳米管/ $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的简便方法,电化学测量结果表明,三元纳米复合材料的协同效应在提高储存能力方面起着重要作用。第5章介绍了具有增强电化学能量储存性能的活性苈修饰石墨烯,通过简单的电热和随后的激活途径合成了可控的苈修饰石墨烯复合材料(PGCs),实验结果表明,该石墨烯修饰电极具有较好的电化学性能,在阳极储能方面具有广阔的应用前景。第6章介绍了三维 $\text{ZnO}/\text{RGO}/\text{ZnO}$ 三明治结构的高性能超级电容器,结果表明, $\text{ZnO}/\text{RGO}/\text{ZnO}$ 三明治结构表现出优异的快速充放电性能和长期循环稳定性。第7章介绍了反应温度和反应时间对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片电化学性能的影响,结果表明,反应时间和温度的变化会使样品形貌和性能发生很大的变化。第8章介绍了控制性合成氢氧化镍/石墨烯及其转化为氧化镍/石墨烯的储能复合材料,本研究中,通过水热法合成了氢氧化镍/石墨烯复合材料(NGCs),并对其进行了电化学性能测试。第9章介绍了用 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料组装出的具有优异的电化学性能的赝电容器,电化学测量结果表明,三元纳米复合材料的协同效应在提高储存能力方面起着重要作用。第10章介绍了制备用于高速率电容储能的具有分

级多孔结构的二维钙钛矿型 LaNiO_3 纳米片,分别采用简单的溶胶-凝胶法和热处理方法,制备了孔洞丰富的二维钙钛矿型 LaNiO_3 纳米片复合材料,并通过调节加热温度和时间调节其晶体结构、形貌和电化学性能。第 11 章介绍了基于石墨烯-ZnO 混合纳米复合材料的高性能固态超级电容器,结果表明,使用这些石墨烯-ZnO 混合纳米复合材料所制备的固态超级电容器装置表现出良好的超级电容性能和长期循环稳定性。第 12 章介绍了通过简易溶液法制备在微波膨胀的氧化石墨烯(MEGO)片材上原位生长的用于高电容储能元件的独立聚苯胺(PANI)纳米棒,并研究了制备方法及其性质。第 13 章介绍了涂覆 SnO_2 的单壁碳纳米管的制备及其电化学性能研究,结果表明,这些核壳纳米线在超级电容器中有很好的应用前景。第 14 章讲述了电化学性能优良的钙钛矿型钒铁氧体纳米管的控制合成,用简单的溶胶-凝胶法和进一步的煅烧处理制备了一系列钙钛矿型氧化物样品,并通过控制煅烧温度和时间,对所制备样品的形貌、结构和电化学性能进行了详细的研究。第 15 章介绍了无粘结剂合成具有超强电容性的 MnO_2 纳米酯/石墨烯复合材料,并改进了合成方法,提高了其电化学性能。第 16 章阐述了 SnO_2 纳米材料的气敏性能,并对其各方面性质进行了表征。第 17 章、第 18 章介绍了应用高频感应快速加热的方法制备 SnO_2 纳米棒线、阵列并分别测试了其电学性能以及场发射性能。第 19 章阐述了通过简单的微波加热法制备出用于电容储能在石墨烯上的超高速生长的碳纳米管,并表现出优异的电化学性能。第 20 章对一维碳纳米纤维材料制备方法、研究状况及其应用进行了介绍,并对其电化学性能进行了详细的测试。本书各章自成体系,同时又组成了有机整体,方便读者阅读参考。

本书在写作过程中参考了相关领域的著作、文献,再次向有关作者致以谢忱。由于作者知识、时间和水平有限,书中错误、疏漏之处在所难免,衷心希望专家、学者及广大读者对本书的疏漏之处给予批评指正。

作者

2018 年 8 月

目 录

第 1 章	氧化石墨烯的控制合成方法	1
1.1	概述	1
1.2	实验	2
1.3	结果与讨论	3
1.4	总结	5
第 2 章	用于高性能储能的独立三维介孔氧化石墨烯	6
2.1	概述	6
2.2	实验	7
2.3	结果与讨论	8
2.4	总结	13
第 3 章	用于高性能电容储能且具有高度多孔结构的 2D 氧化 镍纳米片	14
3.1	概述	14
3.2	实验	15
3.3	结果与讨论	17
3.4	总结	23
第 4 章	用于高性能超级电容器的 CNTs/MoS ₂ /Fe ₃ O ₄ 的可控 合成	24
4.1	概述	24
4.2	实验	25
4.3	结果与讨论	26
4.4	总结	31
第 5 章	具有增强电化学能量储存性能的活性芘修饰石墨烯	32
5.1	概述	32

5.2	实验	33
5.3	结果与讨论	35
5.4	总结	42
第 6 章	三维 ZnO/RGO/ZnO 三明治结构的高性能超级电容器	43
6.1	概述	43
6.2	实验	44
6.3	结果与讨论	45
6.4	总结	51
第 7 章	反应温度和反应时间对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片电化学性能的影响	52
7.1	概述	52
7.2	实验	53
7.3	结果与讨论	54
7.4	总结	59
第 8 章	控制性合成氢氧化镍/石墨烯及其转化为氧化镍/石墨烯的储能复合材料	60
8.1	概述	60
8.2	实验	61
8.3	结果和讨论	63
8.4	总结	69
第 9 章	用 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料组装出的具有优异的电化学性能的赝电容器	70
9.1	概述	70
9.2	实验	71
9.3	结果与分析	73
9.4	总结	77
第 10 章	用于高速率电容储能的具有分级多孔结构的二维钙钛矿型 LaNiO_3 纳米片	78
10.1	概述	78
10.2	实验	79

10.3	结果与讨论	81
10.4	总结	87
第 11 章	基于石墨烯-ZnO 混合纳米复合材料的高性能固态 超级电容器	88
11.1	概述	88
11.2	实验	89
11.3	结果与讨论	91
11.4	总结	95
第 12 章	用于高电容储能元件的在石墨烯上生长的独立聚苯 胺纳米棒	97
12.1	概述	97
12.2	实验	98
12.3	结果与讨论	99
第 13 章	涂覆 SnO₂ 的单壁碳纳米管及其电化学性能研究	107
13.1	概述	107
13.2	实验	108
13.3	结果与讨论	109
13.4	总结	114
第 14 章	电化学性能优良的钙钛矿型镧铁氧体纳米管的控制 合成	115
14.1	概述	115
14.2	实验	116
14.3	结果与讨论	117
14.4	总结	123
第 15 章	具有超强电容性无粘结剂合成的 MnO₂ 纳米酯/ 石墨烯复合材料	124
15.1	概述	124
15.2	实验	125
15.3	结果与讨论	126
15.4	总结	130

第 16 章	SnO₂ 纳米材料的气敏性能	131
16.1	概述	131
16.2	实验	137
16.3	结果与分析	145
16.4	总结	150
第 17 章	快速加热 CNTs 的副产物制备 SnO₂ 纳米线阵列及其电学性能研究	151
17.1	概述	151
17.2	实验	151
17.3	结果与讨论	152
17.4	总结	154
第 18 章	快速有效制备 SnO₂ 纳米棒阵列及其场发射性能研究	156
18.1	概述	156
18.2	实验	156
18.3	结果与讨论	157
18.4	总结	159
第 19 章	用于电容储能在石墨烯上的超高速生长的碳纳米管	160
19.1	概述	160
19.2	实验	161
19.3	结果与讨论	162
19.4	总结	171
第 20 章	一维碳纳米纤维材料制备及性能研究	172
20.1	概述	172
20.2	纳米材料的简介	173
20.3	实验	182
20.4	CF/Si-NPA 的电学性能测试与分析	187
20.5	总结	191
参考文献		192

第1章 氧化石墨烯的控制合成方法

1.1 概述

超级电容器作为一种重要的下一代储能装置,其寿命周期长、功率密度高、放电速率快,引起了广泛的关注。根据储能机制的不同,超级电容器主要有两种:通过可逆氧化还原反应储存离子电荷的赝电容和电化学双极层电容^[1]。金属氧化物(如 RuO_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 SnO_2)和电子导电聚合物或它们的复合材料,已经被用来通过赝电容氧化还原反应来增加比电容。在 EDLC 中,电容来自于在电解液界面积累的电荷。由于碳材料成本低、导电性好、表面积大等优点,在 EDLC 中应用广泛。然而,它们的能量密度较低,限制了它们的应用。为了提高电容器的性能,包括开发和优化电极材料,人们已经做出了巨大的努力。石墨烯是一种单原子厚石墨板,由于其质量密度低、导电性好、比表面积高,被认为是制备 EDLC 高性能电极材料的理想碳材料。以石墨烯为基的超级电容器原则上可以达到 $550 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容,这个值为所有碳基材料的 EDLC 设置了上限。然而,由于石墨烯纳米片不可避免的重复使用,使得石墨烯材料的电容器性能不尽如人意。不同的制备方法对石墨烯材料的改性做出了巨大的贡献,如 Ruoff 等人^[2]利用 KOH 活化石烯,达到了 $166 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量。此外,许多研究集中在引入垫片,如金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒、各种碳材料(碳纳米管以及炭黑等)和导电聚合物,进入石墨烯层,抑制石墨烯再沉积。与仅有石墨烯相比,这种复合材料的电容量性能得到了改善,这不仅是因为石墨烯的表面积更大,还因为其纳米材料引入了赝电容。虽然这些新方法被认为是提高电化学性能的有效策略,但其具体性能仍不令人满意,需要进一步改进。

冷冻技术已被应用于制备高孔隙纳米材料。Cai 等人采用冷冻干燥技术和氧化石墨烯热还原技术,具有优越的循环稳定性,可应用于锂离子电池中^[3]。然而,我们采用一种简单的方法,通过冷冻干燥和微波扩展来制备高度蓬松和起皱的还原氧化石墨烯,我们不需要任何复杂的过程,保证 H_2 或惰性气体的环境,这使整个过程非常经济。冷冻干燥与微波的结合,使还原

氧化石墨烯(RGO)的合成简单、快捷,具有高度蓬松和褶皱的结构。这种高度蓬松和褶皱的结构可以有效地避免石墨烯的再堆积。冷冻干燥和微波还原氧化石墨烯(FMGO)电极比热还原氧化石墨烯(RGO)电极具有更高的比电容,这就为高性能超级电容器的应用提供了良好的材料。

在本章中,我们报道了一种简单的真空冷冻干燥和微波膨胀法合成高度蓬松和褶皱的还原氧化石墨烯的简便方法。与热还原氧化石墨烯(RGO)相比,合成的冷冻干燥和微波还原氧化石墨烯(FMGO)电极在扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的情况下,表现出更高的电化学性能,比容量为 $246 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,在超级电容器上具有良好的循环稳定性。FMGO 作为一种超级电容器,它的优异性能归功于其具有高度蓬松和褶皱的石墨烯,它使得三维网络的生成可以诱导快速的电子和离子传输,从而最终使电化学电容行为得到显著改善。

1.2 实验

图 1-1 为 FMGO 材料的实验制备示意图。利用改进的 Hummers 方法,对天然石墨进行氧化和去角质处理制备氧化石墨薄片。简单地,将石墨粉(3.0 g)和 80 ml 浓缩的 H_2SO_4 加入 1 L 烧瓶中,直至粉末完全分散。然后用冰浴将烧瓶冷却到摄氏零度。在冷反应混合物中加入 9.0 g KMnO_4 粉末,使其在室温下加热。然后把温度升高到 30°C ,搅拌 5 h,再用冰浴冷却反应混合物,然后用 200 ml 水稀释。在稀释后的混合物中,加入大约 6 ml 的 H_2O_2 ,直到气体停止演化。沉淀后,得到上清液。

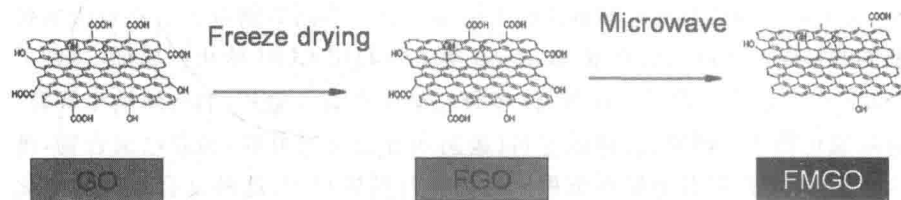


图 1-1 FMGO 的制备示意图

用稀释的 HCl 溶液(10% v/v)和含有 CH_3OH 与水(50% v/v)的混合溶液对剩余的混合物进行离心洗涤。氧化石墨烯在室温下冷冻干燥 24 h,产生约 4.0 g 深棕色粉末。经过过滤和冷冻干燥后,将样品在室温 1000 W 下进行微波炉处理 1 min,得到 FMGO 样品。相比之下,在石英管炉氩气的保护下,在 800°C 快速加热 30 s,使制备好的氧化石墨得到热扩展,以获得还原氧化石墨(RGO)。

1.3 结果与讨论

在 Bruker D8 ADANCE 衍射仪上应用 Cu-K α 辐射进行了粉末 X 射线衍射(XRD)分析,所有样品的拉曼光谱都是使用 Renishaw inVia Raman 显微镜获得的,激发波长为 532 nm。通过场扫描电镜(FESEM, Quanta 250 FEG)和透射电镜(TEM, JEOL JEM-2100)观察所得样品的形貌。合成样品的化学成分由 ElementarVario EL CHNS 分析仪测定。

图 1-2 为 FGO 和 FMGO 的 SEM 和 TEM 图像。在微波辐照下,氧化石墨烯粉末的体积得到较大的膨胀。瓶中的 FGO 粉已经急剧膨胀,产生了一种黑色蓬松的 FMGO 粉末。图 1-2(a)是 FGO 典型的 FESEM 图像。从图中可以看出,真空冷冻干燥后,氧化石墨薄片之间的空间呈蓬松状增加。图 1-2(b)和图 1-2(c)为 FMGO 的 SEM 图像。可以看出,原始的纳米薄片表面非常干净,而且起皱。薄片的边缘被部分折叠起来,这样表面的总能量就会减少。FMGO 的 TEM 图像[图 1-2(d)]进一步表明,具有高度蓬松和褶皱结构的 FMGO 适合超级电容器的应用。

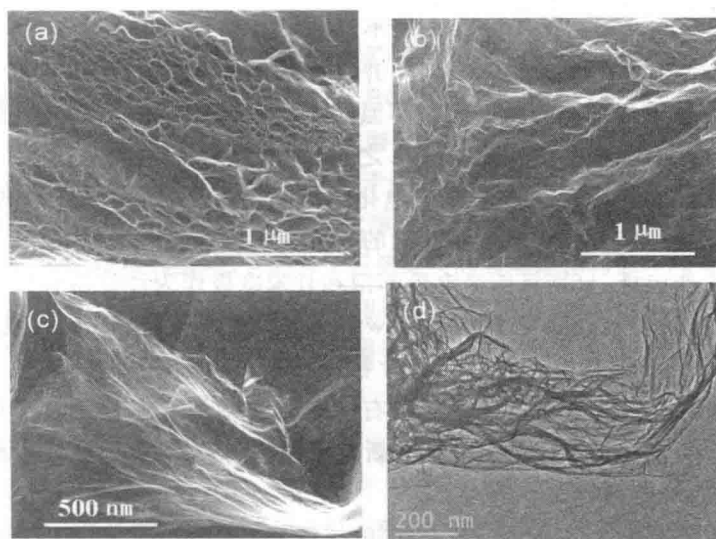


图 1-2 (a) FMGO 的 SEM 图像,(b, c) FMGO 的低、高倍放大的 SEM 图像,
(d) FMGO 的 TEM 图像

采用 XRD 研究了微波还原后的 GO、FGO 和共轭系统的恢复结构。氧化后,石墨粉的(002)峰消失,在 -11° 处观测到一个额外的衍射峰,对应

于GO的(001)衍射峰。小峰分别为石墨为 -26° 时的(002)和在 -42° 时的(111)。这些小峰来自于未氧化的石墨。石墨粉的间距 d 从0.335 nm增加到0.779 nm。经过真空冷冻干燥后,FGO的间距 d 增加到0.915 nm,这归因于诱导的含氧官能团和插入的 H_2O 分子。经过微波处理后,氧化石墨烯的衍射峰消失,石墨烯在 -24.5° (间距 d 约为0.38 nm)的衍射峰为(002)。值得注意的是,FMGO的强度高于RGO,这表明FGO的有效降低和层状石墨烯片的高度剥落。这些结果也可以通过FT-IR来证实。FGO在 1728 cm^{-1} 处的FT-IR谱对应于 $C=O$ 拉伸振动, $O-H$ 拉伸振动 3406 cm^{-1} , $C-O$ 拉伸 1052 cm^{-1} ,未氧化石墨区域的骨架振动 1612 cm^{-1} 。微波还原和膨胀后,这些强氧化生成的含氧官能团明显减少。 $O-H$ 和 $C-O$ 的高峰几乎完全消失,反映出F-GO的高度减少。通过对拉曼光谱的分析,进一步验证了F-GO和FMGO结构的相关信息。两个典型的峰出现在 -1580 cm^{-1} (G峰),由 sp^2C 原子的 E_{2g} 声子的一阶散射引起,D-peak(-1350 cm^{-1})由 A_{1g} 对称光子的呼吸模式引起。D峰与无序量有关,其强度表现为边缘手性程度。一般来说,样品的D和G峰(ID/IG)的强度比表明缺陷、波纹和边缘等无序程度。ID/IG从1.81(FGO)逐渐下降到0.54(FMGO),说明在微波辐照过程中碳原子的六边形网络得到了恢复。G峰在 1600 cm^{-1} 左右有一个肩膀不同的GO和FMGO。这是另一个被称为D'的缺陷,它出现在 1612 cm^{-1} ,并负责扩大G波段。对RGO和FMGO的比表面积进行了氮吸附与解吸等温线测定。FMGO的BET比表面积为 $359\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径在2.6~3.5 nm之间,表现为中孔结构。

为了探索FMGO和RGO的电化学储能应用,我们用1.0 M KOH水溶液对三电极装置进行电化学性能的研究。将涂有活性物质的Ni泡沫塑料作为工作电极、分别将铂箔电极和饱和甘汞电极作为计数器和参考电极。将活性物质(90 wt%)、乙炔炭黑(5 wt%)和聚四氟乙烯(5 wt%)混合成粘结剂制备了工作电极。然后将混合物粘贴在Ni泡沫上,在 200°C 下干燥2 h,活性物质的重量在0.125 g左右。电化学测量在室温下在CHI660D(上海辰华)电化学工作站上进行。新威电池检测设备(中国深圳)用于运行凝胶充电/放电循环。

在扫描速率为 $5.0\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时研究比较FMGO和RGO的CV分布。这两个CV曲线都显示了一个完美的对称矩形形状,这表明纯EDLC的行为^[4]。与RGO相比,FMGO的增大CV面积对应于大量电荷的储存,说明在冷冻干燥和微波还原后石墨烯的电容增强。具体电容值由CV曲线计算,公式如下:

$$S_c = \frac{I_{cv} \Delta t}{m \Delta v}$$

其中, S_c 为比容 ($F \cdot g^{-1}$); I_{av}/m 为平均阴极电流密度 ($A \cdot g^{-1}$); Δt 为放电时间 (s); Δt 等于 $\Delta V/v$, 其中 v 为扫描速率。FMGO 的具体电容为 $-246 F \cdot g^{-1}$, 扫描速率为 $5.0 mV \cdot s^{-1}$, 在相同速率下比 MRGO ($178 F \cdot g^{-1}$) 的扫描速率高。需要注意的是, 这个值比之前描述的不同形态的石墨烯电极 (表 1-1) 的性能要好得多。从研究得到的比容量和扫描速率变化规律中可以看出, 循环伏安图的电容包络和比电容随扫描速率的增加而减小。FMGO 的比电容仍然保持为 $196 F \cdot g^{-1}$, 即使在 $1000 mV \cdot s^{-1}$ 的高扫描速率下, 也显示出了更好的电化学性能和更高的电容。

表 1-1 文献中基于石墨烯的电容性能比较

Samples	Synthesis methods	Electrolyte	$C_s (F \cdot g^{-1})$	Ref.
3D a-MEGO	KOH activation	BMIMBF ₄ /AN	165	[22]
3D-graphene hydrogel	Hydrothermal reduction	H ₂ SO ₄ -PVA	186~196	[23]
3D HPG	Heating ion-exchanged resin	TEMABF ₄ /PC	178	[24]
Non-stacked RGO	Anti-solvent method	6 M KOH	236.8	[25]
Curved graphene	Thermal reduction	EMIMBM ₄	100	[16]
Porous graphene	CO ₂ -activated	1 M H ₂ SO ₄	278.5	[11]
Restacking inhibited 3D RGO	Thermal reduction of melamine-mediated GO	LiPF ₆	210	[26]
Fluffy and wrinkled 3D FWGO	Freeze-drying and microwave reduced and expanded	1 M KOH	246	This work

FMGO 良好的电容性行为也通过恒流电荷/双折射曲线得到了证实。FMGO 的完全对称充放电曲线显示了 EDLC 的电容性行为^[5]。由于超级电容器的稳定性在实际应用中发挥着至关重要的作用, 在连续充放电循环下对基于 FMGO 的超级电容器进行了评价。在重复充放电循环 2 000 次后, 容量保持量约为 90%。该值高于 RGO(56%), 说明经过真空冷冻干燥后氧化石墨烯的电化学性能得到了改善。

从这些结果可以得出简单的冷冻干燥和微波膨胀可以成功地解决氧化石墨烯的低电容值、低速率能力和电化学稳定性问题。这种增强的电容可以归因于 FMGO 独特的结构, 它结合了石墨烯层的非聚集性和蓬松的褶皱结构, 提供了高的离子存储。具有高度蓬松和褶皱的石墨烯可以产生三维网络, 从而导致电子和离子的快速传输, 最终显著地改善了电化学的电容行为^[6]。

1.4 总结

总之, 我们开发了一种新的方法, 通过冷冻干燥氧化石墨烯和微波膨胀法来合成具有高度蓬松和褶皱的还原氧化石墨烯结构。所获得的材料显示出高表面积, 为超级电容器提供理想的电极材料。研究表明, 在扫描速率为 $5 mV \cdot s^{-1}$ 的情况下, 达到 $246 F \cdot g^{-1}$ 的比容量, 并在三电极结构下实现了良好的电化学循环稳定性。该方法在开发和大规模应用先进的超级电容器等储能设备电极材料中具有巨大的应用潜力。

第2章 用于高性能储能的 独立三维介孔氧化石墨烯

2.1 概述

超级电容器和锂离子电池是两种重要的电化学储能设备,可在不久的将来提供可持续的能源。超级电容器具有充放电速度快、周期长和功率密度大等特点,在消费电子、混合动力汽车、一级工业电源管理等方面具有广泛的应用^[7]。然而,超级电容器比电池储存的能量要少得多,这限制了它们的实际应用。为了提高电容器性能,我们在电极材料的开发和优化等方面做出了很大的努力。石墨烯作为一种新型的二维碳材料,由于其具有导电性好、机械柔韧性好、比表面积大、热化学稳定性高等特点,被广泛应用于电化学储能领域。石墨烯型超级电容器在理论上可以达到 $550 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,比其他碳基材料的比容值要高。

石墨烯的制备方法多种多样,如微机械裂解、化学气相沉积、SiC 上的外延生长,以及氧化石墨烯的化学或热还原(GO)等。特别是石墨烯基材料,由于氧化石墨烯的热还原,可以以低成本在吨级上生产,使它们成为超级电容器潜在的成本低廉的材料^[8]。GO 的还原水平可以通过退火温度,持续时间和大气精确控制。而热还原氧化石墨烯由于其范德华力较强,往往会出现不可逆的片对片重叠,这不仅大大降低了离子可达表面积,而且还会在相邻的石墨烯片之间带来较大的离子扩散阻力。此外,在化学或热处理过程中也会产生不利于电导率的缺陷。因此,人们迫切地需要简单的方法大批量生产高质量、缺陷较少的石墨烯,以便在超级电容器中应用。

到目前为止,人们已经花费了大量的精力来通过改变石墨烯的质地和表面来提高其电容性能,例如,在石墨烯薄片引入一个衬垫。金属纳米粒子、金属氧化物纳米粒子和各种碳材料(如碳纳米管、炭黑等)已被用作石墨烯薄片之间的衬垫。与石墨烯相比,这种复合材料的电化学电容性能得到了改善,这不仅是因为其表面积更大,还因为金属或金属氧化物纳米材料引入了赝电容。然而,在这种情况下,在高放电率下观察到剧烈的衰变,这可

能是与它们的导电性较差有关。另一方面,多孔石墨烯提供了短的扩散路径来显著提高整体的超容性能,这引起了人们越来越多的关注。Ruoff 等报道了微波氧化石墨烯的化学活化作用^[9],用 KOH 来制备具有极高表面积的多孔石墨烯,其表面积高达 $3\,100\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,这种多孔石墨烯表现出超级电容电极的良好性能。其他合成多孔石墨烯的方法已经通过使用模板如 MgO 在石墨烯平面上创建纳米孔,以避免石墨烯薄片的重新排列,从而提高了超电容性能。这些合成过程通常需要复杂的步骤、苛刻的条件和一系列的后处理程序。因此,开发一种简便的方法来获得多孔且缺陷较少的石墨烯仍是一个挑战。

在本文中,我们演示了一种无模板的一步法,通过共激活的热氧化石墨烯(CRGO)合成高中孔、高导电性和低缺陷的独立式三维氧化石墨烯。CRGO 电极材料与传统的氧化石墨烯热还原(RGO)相比,具有更优异的倍率能力、比容性和周期稳定性,这些优良的电化学性能使这些高质量的 CRGO 材料在电化学储能中具有很好的应用前景。

2.2 实验

2.2.1 样品的合成

氧化石墨烯由以天然石墨粉为原料,通过改进的 Hummers 方法(ESI)合成。合成后,氧化石墨烯(0.09 g)分散在水中,形成分散溶液($0.5\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。样品经过滤和冷冻干燥后,置于水平石英管式反应器中,在 Ar(99.999%)大气下,由室温加热至 900°C ,流量为 $300\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。接着,在相同温度下依次引入 CO 气体(99.95%),流量为 $5\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,分别保持 10 min (CRGO-10)、30 min (CRGO-30)和 60 min (CRGO-60)。最后将系统冷却到室温。为了对比,在没有 CO 气体的情况下,采用同样的方法来进行氧化石墨烯的热还原。

2.2.2 表征

对一种带有 cuka 辐射的 Bruker D8 ADANCE 衍射仪进行了粉末 X 射线衍射(XRD)分析。X 射线光电子能谱(XPS)在轴超谱仪上采集。所有样品的拉曼光谱都是使用 Renishaw inVia 拉曼显微镜获得的,激发波长为 532 nm。通过场发射扫描电镜(FESEM, Quanta 250 FEG)和透射电镜(TEM, JEOL JEM-2100)观察所得样品的形貌。合成样品的化学成分由 CHNS 分析仪测定。在 Quantachrome 分析仪上测定了 77 K 的氮吸附脱

附等温线。通过对吸附等温线的分析,得到了比表面积。利用非局域密度泛函理论模型,在裂隙孔几何的基础上,从吸附分支上计算出孔径分布曲线。样品的电导率采用四点探头法(Mitsubishi, Japan)来测定。

2.2.3 电化学性能测量

以 6 M KOH 的水溶液为电解质,在三个电极上进行了电化学测量,包括循环伏安图(CVs)、恒流放电和电化学阻抗谱。将一种涂有活性材料的镍泡沫材料作为工作电极,铂箔电极和饱和甘汞电极(SCE)分别作为计数器和参考电极。采用活性物质(90 wt%)与聚四氟乙烯(5 wt%)和炭黑(5 wt%)在水中混合制备工作电极。混合物的浆液涂在两片泡沫镍(1 cm×1 cm)悬浮液之间,在测量前进行压缩。每个电极的质量载荷为 1.5 mg·cm²。在双电极结构中,配置了具有两个对称工作电极的元件,并使用 Celgard 3501 膜作为分离器,在乙腈(AN)中使用 1.0 M 四乙基四氟硼酸铵(TEABF₄)作为电解液。在室温下 CHI660D(上海辰华)电化学工作站上进行电化学性能测量。采用新威电池测试设备(中国深圳)进行恒流充放电循环。

2.3 结果与讨论

2.3.1 形貌与结构表征

利用光学、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)图像对氧化石墨烯和氧化石墨烯的形貌进行了表征。如图 2-1(a)所示,从 GO 到 CRGO 的转换过程中可以观察到巨大的体积膨胀,观察到颜色由金黄色变为黑色。GO 样品[图 2-1(b)]呈现致密的体积形态。在 900℃处理 10 min 和 30 min 后,仍能观察到褶皱层状结构的典型团聚体。经过 60 min 的处理后,CRGO 呈现出一个独立的三维蜂窝状纳米结构[图 2-1(c)]。在石墨烯薄片中可以清楚地识别出大量的外部孔隙,提供了一个大的可进入的区域[图 2-1(d)]。随着热处理时间的延长,单层或多层 CRGO 片被弄皱和起皱。TEM 观察也证实了大量的气孔[图 2-1(e)]。在 CRGO 纳米片边缘拍摄的 HRTEM 显微照片如图 2-1(f)所示,可以清楚地看出,孔隙度是由随机排列的窄孔组成的。

为了研究 CO 处理过的氧化石墨烯的影响,使用 X 射线光致发射光谱(XPS),X 射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外(FT-IR)来对样品的化学结构和成分进行表征。GO 的 C1s 组分分别被分配给 C—C, C—O 和 C=O。