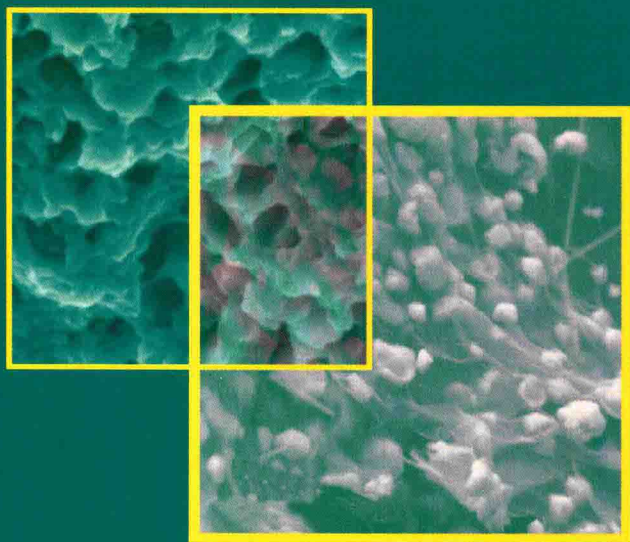


石墨烯基复合材料 及电性能

郑玉婴 著



科学出版社

石墨烯基复合材料及电性能

郑玉婴 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书针对常规石墨烯较差的电导率、极易团聚和有限的比电容等缺点,设计和制备一系列石墨烯基复合材料,系统地研究复合材料结构与性能的变化,以期获得具有较好综合性能的超级电容器用石墨烯基复合材料。本书为实现超级电容器电极材料储能性能的提高及其应用提供理论指导与实践基础。

本书可供材料科学及其相关领域科研人员和工程技术人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

石墨烯基复合材料及电性能 / 郑玉婴著. —北京: 科学出版社, 2018.1

ISBN 978-7-03-055413-0

I. ①石… II. ①郑… III. ①石墨-复合材料-电导率-研究
IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 279842 号

责任编辑: 贾超 孙曼 / 责任校对: 彭珍珍

责任印制: 张伟 / 封面设计: 华路天然

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 1 月第 一 版 开本: A5 (890×1240)

2018 年 1 月第二次印刷 印张: 7 3/8

字数: 180 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

超级电容器，又称电化学电容器，由于具有高的功率密度、快速充放电和长的使用寿命等优点，已经引起了人们的极大关注。超级电容器的性能很大程度上由电极材料的结构决定，因此探索合理的结构以期获得高性能的电极就显得尤其重要。石墨烯作为一种新型的二维材料，具有超高的理论比表面积和优异的物化性能，被认为是超级电容器理想的电极材料。然而，石墨烯表现出较差的电导率、极易团聚和有限的比电容等缺点，极大限制了其在超级电容器中的应用。聚苯胺(PANI)作为典型的赝电容材料，同时具有易合成、良好的化学稳定性和高的赝电容的特点，引起了人们广泛的研究，但聚苯胺在充放电过程中受到掺杂与去掺杂的作用，结构易发生变化，甚至坍塌，导致比电容衰减严重。

化学掺杂异质原子可以有效地改善石墨烯的性能。采用水热法，通过添加 Ce 离子制备出中空 MnO_2 结构，并研究了反应时间和 Ce 离子浓度对 MnO_2 结构和形貌的影响。与掺杂氮原子的石墨烯(NG)复合后，比电容增大，说明两组分发挥了协同作用。采用预掺杂和水热法相结合，制备了高掺杂氮原子的石墨烯及其与纳米四氧化三钴的复合材料。对石墨烯进行掺杂与负载改性能够获得具有较高的比电容和良好循环稳定性的石墨烯基复合材料。

为了系统地研究石墨烯表面官能团对聚苯胺形貌及石墨烯/聚苯胺复合材料电化学性能的影响，选择了四种不同官能团化的石墨烯：氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)、氨基化石墨烯(GN)和磺基化石墨烯(GS)，用于制备复合材料。扫描电子显微镜(SEM)

结果表明, 电负性的官能团有利于聚苯胺在石墨烯表面形成垂直整齐的纳米棒阵列。因此, GS 表面上生成了有序的聚苯胺纳米阵列, 形成的三维结构赋予了复合材料巨大的电解液浸入面积及有效的电解液电荷的扩散路径, 同时 GS 中的质子促进了聚苯胺在充放电过程中的掺杂与去掺杂过程。

设计和合成具有良好稳定性的结构材料并用于高性能的超级电容器仍然面临很多挑战, 特别是聚苯胺电极材料。本书设计并合成了一种多层次异质结构的石墨烯@聚苯胺@石墨烯复合材料, 此复合材料由空心的聚苯胺作为中间层, 石墨烯作为内外包覆层。形成的空心三明治结构, 不仅能够增大复合材料的比表面积, 同时也提升了复合材料的电导率, 更为重要的是, 作为内外包覆层的石墨烯抑制了聚苯胺分子链结构在充放电过程中受到的破坏(收缩与变形)。

采用共价键化学接枝是一种改进聚苯胺的循环稳定性的有效途径。本书提出将聚苯胺共价键接枝于 rGO 表面, 制备一种聚苯胺纳米棒共价键复合石墨烯的多层次结构复合材料。首先通过重氮化反应将 4-氨基苯官能团接枝在 rGO 表面, 然后采用原位氧化聚合法, 制备了三维结构的 PANI-rGO 复合材料。这种三维结构形成了丰富的空隙, 有利于电解液的储存, 缩短了电解液电荷进入活性物质表面的路径。更为重要的是, 复合材料的循环稳定性得到了显著提升。

设计和制备出两种唑类衍生物聚(3,6-二乙烯基-*N*-丁基咔唑-2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑)(POXA-CAR)和聚(3,6-二乙烯基-*N*-丁基咔唑-2,5-二辛氧基苯)(PPH-CAR), 将两种衍生物分别与碳材料、二氧化锰复合制备出 GO/MnO₂/POXA-CAR 和 rGO/MnO₂/PPH-CAR 三元复合材料并作为超级电容器的电极材料。具体来说, 利用 Wittig 反应制备出 POXA-CAR 和 PPH-CAR, 采用两步法制备出 GO/MnO₂/POXA-CAR 和 rGO/MnO₂/PPH-CAR 三元复合材料。复合材料具有良好的循环稳定性能。

本书的研究内容主要集中在石墨烯的修饰与改性及利用石墨烯

提升聚苯胺的循环稳定性方面,旨在获得具有较高的比电容和良好循环稳定性的超级电容器电极材料。本书是对所开展的部分研究工作和取得的成果进行详细介绍和总结。

全书共 12 章,第 1 章介绍超级电容器、石墨烯性质与应用、石墨烯/金属化合物复合材料的研究进展,以及石墨烯/导电聚合物复合材料的研究进展;第 2 章介绍石墨烯基复合材料的结构性能表征方法;第 3 章介绍氮掺杂石墨烯;第 4 章介绍中空 MnO_2 /氮掺杂石墨烯复合材料;第 5 章介绍氮掺杂石墨烯/三氧化二钴复合材料;第 6 章介绍官能团化石墨烯基聚苯胺复合材料;第 7 章介绍多层次结构石墨烯@聚苯胺@石墨烯复合材料;第 8 章介绍基于共价键复合的聚苯胺-石墨烯复合材料;第 9 章介绍咪唑衍生物的合成与表征;第 10 章介绍 $\text{GO}/\text{MnO}_2/\text{POXA-CAR}$ 复合材料;第 11 章介绍 $\text{rGO}/\text{MnO}_2/\text{PPH-CAR}$ 复合材料;第 12 章对全书进行了总结。

在本书编写过程中,研究生刘先斌、杜琦峰和汪晓莉提供研究工作内容,对本书的编写付出了辛勤的努力,做出了贡献,在此表示由衷的谢意。

由于作者水平有限,书中难免有不妥和疏漏之处,敬请读者批评指正。

作 者

2018 年 1 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 超级电容器概述	2
1.3 新型纳米碳材料——石墨烯	14
1.4 石墨烯基复合材料的研究进展	16
1.5 本书的选题意义及研究内容	20
第 2 章 研究方法	23
2.1 场发射透射电子显微镜表征	23
2.2 场发射扫描电子显微镜表征	23
2.3 原子力显微镜表征	23
2.4 傅里叶变换红外光谱表征	24
2.5 激光拉曼光谱表征	24
2.6 X 射线多晶衍射表征	24
2.7 X 射线光电子能谱表征	24
2.8 低温氮气吸附/脱附测试	25
2.9 热重分析	25
2.10 电导率分析	25
2.11 电化学性能测试	25
第 3 章 氮掺杂石墨烯	30
3.1 引言	30
3.2 氮掺杂石墨烯电极的制备	31
3.3 氮掺杂石墨烯的结构与性能	33
3.4 本章小结	48

第 4 章 中空 MnO_2/氮掺杂石墨烯复合材料	50
4.1 引言	50
4.2 中空 MnO_2 /氮掺杂石墨烯复合材料电极的制备	51
4.3 中空 MnO_2 /氮掺杂石墨烯复合材料的结构与性能	52
4.4 本章小结	70
第 5 章 氮掺杂石墨烯/四氧化三钴复合材料	72
5.1 引言	72
5.2 氮掺杂石墨烯/四氧化三钴复合材料的制备	73
5.3 氮掺杂石墨烯/四氧化三钴复合材料的结构与表征	75
5.4 本章小结	91
第 6 章 官能团化石墨烯基聚苯胺复合材料	93
6.1 引言	93
6.2 官能团化石墨烯基聚苯胺复合材料的制备	94
6.3 官能团化石墨烯基聚苯胺复合材料的结构与表征	95
6.4 本章小结	111
第 7 章 多层次结构石墨烯@聚苯胺@石墨烯复合材料	113
7.1 引言	113
7.2 多层次结构石墨烯@聚苯胺@石墨烯复合材料的制备	114
7.3 多层次结构石墨烯@聚苯胺@石墨烯复合材料的结构与表征	116
7.4 本章小结	132
第 8 章 基于共价键复合的聚苯胺-石墨烯复合材料	134
8.1 引言	134
8.2 基于共价键复合的聚苯胺-石墨烯复合材料的制备	135
8.3 基于共价键复合的聚苯胺-石墨烯复合材料的结构与表征	136
8.4 本章小结	152

第 9 章 咪唑衍生物的合成与表征	154
9.1 引言	154
9.2 咪唑衍生物的合成	154
9.3 咪唑衍生物的表征	159
9.4 本章小结	168
第 10 章 GO/MnO ₂ /POXA-CAR 复合材料	169
10.1 引言	169
10.2 GO/MnO ₂ /POXA-CAR 复合材料的制备	170
10.3 电极的制备与测试	171
10.4 GO/MnO ₂ /POXA-CAR 复合材料的结构与表征	172
10.5 本章小结	181
第 11 章 rGO/MnO ₂ /PPH-CAR 复合材料	183
11.1 引言	183
11.2 rGO/MnO ₂ /PPH-CAR 复合材料的制备	184
11.3 rGO/MnO ₂ /PPH-CAR 复合材料的结构与表征	184
11.4 本章小结	196
第 12 章 总结	198
参考文献	203
索 引	225

第1章 绪 论

1.1 引 言

进入 21 世纪以来,随着煤炭、石油和天然气等传统自然能源的不断消耗,以及环境的日益恶化,人们逐渐认识到新能源开发和环境保护的重要性。在新一轮探索新型能源的工作中,太阳能、风能和核能等可再生能源已经进入了人们的探索视野。然而,人们在不断探索这些新型能源的同时,在实现高效的能源储存与转化技术方面面临新的挑战。这些新型的能源最终实现应用都是通过以电能的形式储存在电化学电源中。因此,开发廉价、高效的能源储存器件是当今和未来材料科学中的一个重要研究领域。在众多电化学电源中,超级电容器具有高功率密度、快速充放电特性等优势(图 1-1)^[1-3],引起了人们的广泛关注,然而其能量密度相对较低,因此提升超级

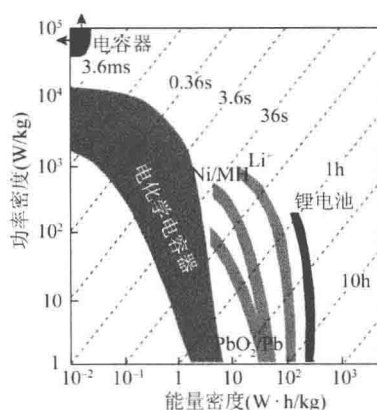


图 1-1 电化学电源的特性对比图^[1]

电容器的能量密度，对于促进超级电容器的广泛应用具有重要的意义^[4-6]。

1.2 超级电容器概述

1.2.1 超级电容器的工作原理

超级电容器(supercapacitors)，也称电化学电容器(electrochemical capacitors)，是一种基于电极/电解液界面电化学过程的储能方式的新型储能器件。根据能量储存与转化机理的不同，超级电容器的工作原理存在三种机理：双电层电容机理、赝电容(法拉第准电容)机理和混合电容机理^[7-9]。其中混合电容机理是同时存在双电层电容和赝电容。

1. 双电层电容机理

双电层电容的储能机理是建立在 Helmholtz 所提出的双电层理论基础上的，是由电子和正负电荷在电极/电解液界面定向排列形成的对峙电荷产生的。图 1-2 所示为双电层电容的储能机理^[10]。当对双电层电容器进行充电时，电解液中的阴、阳离子在外加电场的作用下，分别向正、负电极材料表面迁移，形成电极/电解液界面两侧带相反电荷的双电层。由于电极/电解液界面存在位垒，形成了稳定的双电层电容。当将双电层电容器双电极与外电路连接进行放电时，随着电极材料中的电子向外转移，电场逐渐消失，电极/电解液表面的电荷转移到电解液中保持体系的电中性，电荷的迁移在外电路产生电流从而释放能量。这就是双电层电容一个完整的能量储存与转化过程。因此，双电层电容可以采用平行板电容的公式进行计算：

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} A \quad (1-1)$$

式中, C 为双电层电容器的比电容; ϵ_r 为电解液的相对介电常数; ϵ_0 为真空介电常数; d 为双电层的有效厚度; A 为电极材料的表面积。

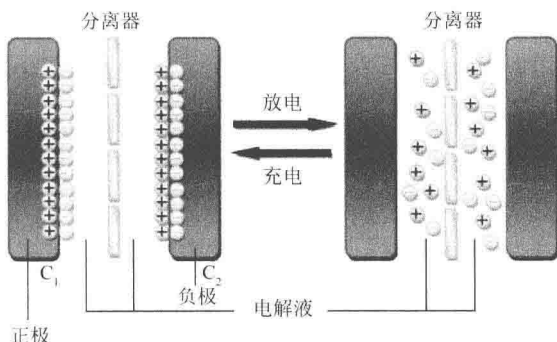


图 1-2 双电层电容的储能机理^[7]

从式 (1-1) 可以看出, 电极材料的比表面积越大, 电极/电解液界面能储存的电荷越多, 从而形成的双电层电容越大。双电层电容主要集中在碳基材料, 因此, 探索高比表面积的碳基材料以实现最大的比电容是制备高性能双电层电容器的主要方向之一。

2. 赝电容机理

赝电容机理是在电极材料表面或体相中二维或准二维空间上, 电活性物质与电解液离子(一般是 H^+ 或 OH^-) 进行欠电位沉积, 发生高度可逆的化学吸脱附或者氧化还原反应, 从而产生与电极充电电位有关的电容^[4, 11-13], 实现电荷的储存。以二氧化钌 (RuO_2) 为例^[14], 如图 1-3 所示, 在充放电过程中, RuO_2 表面会发生质子和电子的嵌入与脱出现象, 从而存储电荷, 同时形成具有质子和电子混合导电性的钌化合物, 有利于活性物质充分进行氧

化还原反应。

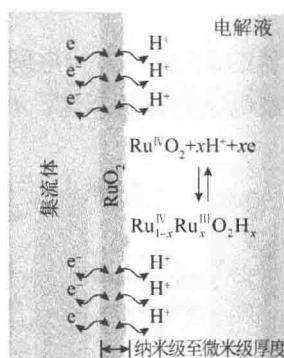


图 1-3 赖电容的储能机理^[14]

根据工作原理的不同，超级电容器可分为双电层电容器 (electrical double-layer capacitor, EDLC)、法拉第准电容器 (Faradic pseudocapacitor, 也称赖电容器) 和混合型超级电容器三大类。

1.2.2 超级电容器的优点及应用

基于超级电容器独特的工作机理，其被认为是传统电容器和新型锂电池的综合体，兼备了二者的优点。表 1-1 为超级电容器与传统电容器、锂电池的性能对比表，可以看出超级电容器主要具有以下优点^[15, 16]：

表 1-1 传统电容器、锂电池和超级电容器的性能对比^[15]

性能指标	传统电容器	锂电池	超级电容器
功率密度 (W/kg)	$10^4 \sim 10^6$	< 500	$10^3 \sim 10^4$
能量密度 (W·h/kg)	< 0.2	$20 \sim 200$	$0.2 \sim 20$
充电时间 (s)	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	$10^3 \sim 10^4$	$1 \sim 30$
库仑效率 (%)	~ 100	$90 \sim 100$	$70 \sim 85$

续表

性能指标	传统电容器	锂电池	超级电容器
循环次数	$>5 \times 10^5$	$<10^4$	$>10^5$
工作温度(℃)	-70~70	-20~50	-40~70

(1) 功率密度与能量密度高: 超级电容器的功率密度可以达到锂电池的数十倍, 而能量密度可以达到传统电容器的数十倍, 甚至上百倍。因此, 超级电容器可以实现大电流条件下的放电, 满足人们对大功率的需求。

(2) 充电时间短: 超级电容器的储能方式是基于双电层的物理吸附或者快速的氧化还原反应, 因此, 可以实现在大电流条件下的充电, 从而极大地缩短充电时间, 可以在几分钟, 甚至数十秒完成充电。

(3) 使用寿命长: 超级电容器在能量转化过程中, 双电层物理吸附/脱附过程和赝电容氧化还原反应都是高度可逆的, 在长期循环充放电过程中, 都能保持良好的性能, 在循环数十万次后, 性能衰减量都很小。

(4) 工作温度范围宽: 超级电容器在低温和较高温度条件下都能保持良好的性能。这主要是由于超级电容器电极材料具有良好的结构特性, 从而发挥出优异的高低温性能。

(5) 储存时间长: 由于超级电容器性能稳定, 自放电率较小, 因此能够长时间保持能量的存储。

(6) 绿色环保, 成本较低: 超级电容器既能满足人们对能量转化的需求, 又能符合环境的可持续发展要求。

超级电容器具有的高功率密度、高能量密度、快速充电和优异的循环稳定性等特性, 这使其在各领域都有极为广泛的应用。一方面, 超级电容器可作为移动通信、电子设备及应急设备等领域的能量供给; 另一方面, 其在混合电动汽车中能够储存刹车减速时产生的能量, 也

能够在汽车快速启动和爬坡时瞬间提供大功率，具有极大的优势。

1.2.3 超级电容器的发展历程

自从 1879 年 Helmholtz 提出电化学界面的双电层电容概念，基于此原理的超级电容器引起了人们的持续关注。Becker 等首先提出了以多孔碳材料为电极、无机盐的水溶液作为电解液组装制备双电层电容器，并提出此类电容器可以作为储能器件。随后，美国标准石油公司在此基础上，采用有机体系电解液，以高比表面积碳材料作为电极，制备了更高能量密度的双电层电容器。1979 年，日本电气股份有限公司开始大规模生产此类电容器，并拓展了其商业化应用，开启了双电层超级电容器的实际应用新时代。

20 世纪 80 年代，Conway^[8]研发了一种新型的电极材料（此电极材料基于氧化还原反应储存电荷），并将由这种电极材料组装成的电容器称为法拉第准电容器。二氧化钌（ RuO_2 ）^[17]首先被用作法拉第准电容器的电极材料，但昂贵的价格限制了其在超级电容器电极材料中的应用，因此，人们相继开发了其他廉价的金属氧化物，如二氧化锰（ MnO_2 ）、氧化镍（ NiO ）、四氧化三钴（ Co_3O_4 ）和五氧化二钒（ V_2O_5 ）等。另外，Rudge 等^[18]研究发现，导电聚合物通过氧化还原反应也能储存大量的能量，同时其易合成且具有较宽的电位窗口，因此也被称为法拉第准电容器的理想电极材料。

进入 21 世纪后，随着移动通信、电子设备的快速发展，对超级电容器储能器件提出了高效和小型化的要求，因此，人们开发了新型的微超级电容器（micro-supercapacitor）^[19-22]。2010 年，Chmiola 等^[19]合成了碳化物，将其作为电极制备了微超级电容器，开启了超级电容器微型化的研究热潮。2014 年，Yu 等^[23]采用静电纺丝技术大规模地制备了碳纳米管-石墨烯复合纤维，并由此制备了全固态的微电容器，体积能量密度达到 $6.3\text{mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$ ，此性能可与 4V，

500 $\mu\text{A}\cdot\text{h}$ 的薄膜锂离子电池相媲美。因此,兼具高功率密度和高能量密度的超级电容器有望替代锂离子电池成为下一代新型的储能器件。

1.2.4 超级电容器电极材料的概述

根据超级电容器的工作机理,可以将超级电容器电极材料分为三大类:碳基电极材料、过渡金属化合物电极材料和导电聚合物电极材料,同时也包含三大类间的二元和三元复合电极材料。电极材料是超级电容器的关键组成部分,其结构特性很大程度上决定了超级电容器的性能,同时材料的合成成本也影响着超级电容器的成本。因此,人们一直在探索制备高性能、廉价的电极材料的途径。

1. 碳基电极材料

碳基材料由于具有优异的导电性、超高的比表面积和极好的化学稳定性等物化特性,同时碳基材料应用于超级电容器电极材料具有成本低、制备工艺简单以及较宽的稳定电位窗口的优点,被认为是一类在超级电容器工业化应用中极具潜力的电极材料。碳基材料作为超级电容器电极材料的储能机理是通过表面物理吸附形成双电层电容,因此,研制高比表面积的碳基材料具有重要的价值和意义。

利用水热碳化或者高温裂解方式处理有机碳源制备石墨化程度较高和比表面积较大的活性炭^[24-26],是早期人们制备碳基材料常用的思路,其中有机碳源包括有机废弃物(秸秆^[27]、玉米^[28]、橡胶轮胎^[29,30]等)、天然生物质(葡萄糖^[31]、壳聚糖^[32]、木质素^[33]和蔗糖^[34]等)和设计合成的高聚物[聚苯胺、聚吡咯(PPy)和共价有机骨架材料(COF)^[35]]。Zhi等^[29]选择废弃的橡胶轮胎作为碳基材料的前驱体,

通过高温碳化处理制备了碳基电极材料,这样既满足了能源需求,也符合环境的可持续发展要求,如图 1-4 所示。为了进一步提升材料的比表面积,人们在高温裂解过程中添加氯化锌、氢氧化钾等活化剂^[32, 36, 37],从而得到具有丰富孔结构的碳基材料。Salinas-Torres 等^[37]选择多种前驱体先经水热碳化处理,然后通过高温碳化处理制备碳基电极材料,并系统研究了氢氧化钾活化剂的用量、碳化温度及时间对碳基电极材料的结构和性能的影响规律。

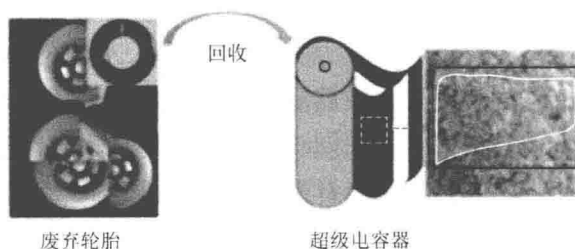


图 1-4 废弃轮胎衍生碳基材料用于超级电容器电极材料示意图^[29]

通过调控碳基材料的形貌、结构提升碳基材料的超电容特性也是近年来人们研究的热点^[38]。人们相继合成了零维的富勒烯、一维的碳纳米管(CNTs)、二维的石墨烯和三维网络结构的碳气凝胶,并将它们作为超级电容器电极材料进行了系统的研究。CNTs 具有很高的比表面积和良好的导电性,同时其独特的中空结构适合电解液离子的自由扩散,因此,作为电极材料表现出良好的超电容特性。Kim 等^[39]合成了垂直排列的 CNTs,将其与作为电解液的离子液体和有机电解液组装成超级电容器,电容器都表现出优异的能量密度与功率密度。通过实验可以发现,将两种不同的碳基材料组合制备复合材料往往能提升材料的超电容特性。Yang 等^[40]通过一步碳化处理制备了 CNTs-GN 复合材料, CNTs 均匀地生长在 GN 表面,如图 1-5 所示。此复合材料的比表面积达到 $903\text{m}^2/\text{g}$,作为超级电容器电极材料时,比电容可达到 413F/g 。