材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2020.06.018

三维多孔石墨烯的制备及其电化学性能研究

李建勇[1]，邵庆国[2*]

（1. 中国广核新能源控股有限公司上海分公司，上海 200241；
2. 中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院，山东 青岛 266580）

摘　要： 电极材料的孔径结构、尺寸、类型直接影响电极材料的电化学性能。文章利用水热反应与硝酸蒸汽处理两步法制备了三维多孔石墨烯材料，并通过控制硝酸蒸汽处理时间，研究其对电极材料电化学特性的影响。通过扫描电镜、透射电镜、拉曼光谱、X 射线衍射等多种测试方法对得到的三维多孔石墨烯进行表征，并利用三电极测试方法，通过循环伏安、恒流充放电和电化学阻抗等电化学测试方法研究其电化学性能。结果表明，所制备的三维多孔石墨烯具有微孔与纳米孔相结合的三维结构，两者的协同作用使得三维多孔石墨烯表现出优异的电化学性能，在 1 A/g 的电流密度下，比电容最高可达 191.5 F/g。

关键词： 石墨烯；三维多孔；电化学性能；超级电容器；能源材料

中图分类号： TM911.3　**文章编号：** 1001－5868(2020)06－0855－05

Preparation and Electrochemical Properties of Three-dimensional Holey Graphene

LI Jianyong[1], SHAO Qingguo[2]

(1. CGN New Energy Holdings Co. Ltd (Shanghai), Shanghai 200241, CHN;
2. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (EastChina), Qingdao 266580, CHN)

Abstract: The pore structure, size and type of electrode material directly affect its electrochemical properties. In this paper, three-dimensional porous graphene electrode materials were prepared by a two-step method of hydrothermal reaction and nitric acid steam treatment. The three-dimensional porous graphene was characterized by scanning electron microscope, transmission electron microscope, Raman spectrum and X-ray diffraction. And the electrochemical properties of the porous graphene were tested by the three-electrode method and electrochemical methods such as cyclic voltammetry, constant current charge-discharge and electrochemical impedance. The results show that the prepared 3D porous graphene has a combined structure of micropores and nanopores, and their synergistic effect leads to excellent electrochemical properties of 3D porous graphene, realizing a specific capacitance up to 191.5 F/g at the current density of 1 A/g.

Key words: graphene; three-dimensional porosity; electrochemical properties; supercapacitor; energy materials

0　引言

超级电容器具有比传统电容器更高的能量密度和比电池更大的功率密度，具有集高能量密度、高功率密度、长使用寿命、高安全性能和低成本等优点[1-10]。决定超级电容器性能的关键是电极材料的设计，因而提高和改善电极材料的储能性质，开发新型电极材料成为该领域研究的热点和重点。对于电极材料，影响其电化学性能的重要参数包括：有效比

收稿日期：2020－09－10.
基金项目：中央高校基本科研业务费专项项目(2018000035，19CX05001A).
* **通信作者：**邵庆国　**E-mail：**qgshao@upc.edu.cn

表面积、电极表面活性位点、电极材料的导电性以及电极材料的孔结构、孔体积、孔径分布等[11-16]。近年来，研究人员开发了种类丰富的电极材料，其结构与性能的构效关系越来越明晰，然而如何进一步提高电极材料的电化学性能仍是当前研究的热点[17-18]。

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角形蜂巢晶格的二维碳纳米材料。它具有优异的电学、光学以及力学特性，在微纳加工、生物医学、能源等多领域具有重要的应用[19-20]。此外，石墨烯表面积高、化学稳定性好、导电性和导热性优良、柔性高，也是一种非常有潜力的超级电容器电极材料。本文基于氧化石墨烯(GO)原料，在 GO 分散液中加入微量吡咯，通过水热反应制备成三维石墨烯凝胶，并用硝酸蒸汽对其进行一定时间的刻蚀，制备出三维多孔石墨烯，以改进石墨烯电极材料的电化学性能，从而得到电化学性能更优异的三维多孔石墨烯电极材料。

1 材料制备与表征

1.1 三维石墨烯凝胶的制备

配制 35 mL 浓度为 2 mg/mL 的 GO 分散液，再用可调微量移液枪量取 10 μL 吡咯液体加入分散液，搅拌至均匀；然后将混合液体转移至 50 mL 反应釜的内衬中，将拧紧的反应釜放进真空干燥箱中，在 180 ℃下反应 12 h，得到独立支撑的石墨烯水凝胶，标记为 rGO。

1.2 三维多孔石墨烯的制备

将石墨烯水凝胶放在设计好的多孔支撑体上面，将支撑体与石墨烯水凝胶放入水热反应釜中，在反应釜中加入 25 mL 6 mol/L 的硝酸，密封后放入烘箱。设置反应温度分别为 100，120，150 ℃，时间为 1 h，并将产物分别标记为 rGO-100，rGO-120 和 rGO-150。

1.3 物性表征

采用 JEOL-7600F 场发射扫描电子显微镜(SEM)和 JEOL-2100F 透射电子显微镜(TEM)对得到的产物进行形貌观察；采用荷兰帕纳科公司的 X 射线衍射仪进行物相分析；采用雷尼绍公司的激光拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试。

1.4 电化学性能表征

将制得的电极材料与聚偏氟乙烯按照质量比为 9∶1 混合，用 NMP 作为溶剂，均匀涂抹到泡沫镍集流体上，制成电极片。采用三电极测试方法，用 2 mol/L 的氢氧化钾作为电解液，进行循环伏安测试(CV)、恒流充放电测试(GCD)和电化学阻抗测试(EIS)，电压窗口为－1.0～－0.2 V。

2 结果与讨论

2.1 硝酸蒸汽处理装置的设计

硝酸蒸汽打孔实验需要在反应釜中进行刻蚀(硝酸蒸汽刻蚀装置的简单示意图如图 1 所示)。硝酸属于强酸，具有强烈的氧化性，会与绝大多数金属发生化学反应，许多材料都会被硝酸腐蚀，而刻蚀的温度大于等于 100 ℃，本实验设计及加工了 PTFE 材质的中空管支撑体和带孔圆板(中空管支撑体内径为 20 mm，带孔圆板孔径为 2 mm)，实验时将圆板置于中空管上形成一个支撑装置，将石墨烯水凝胶放置在支撑装置上，再放入反应釜中。中空设计使得硝酸蒸汽能够从上到下到达石墨烯水凝胶的表面，易于刻蚀，设计的 PTFE 成品图如图 2 所示。

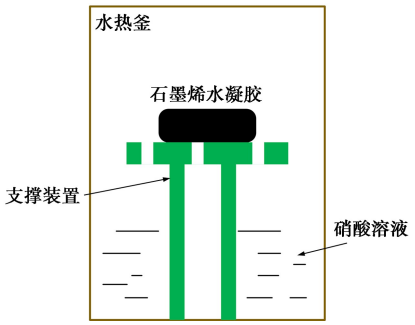


图 1 硝酸蒸汽刻蚀石墨烯凝胶示意图

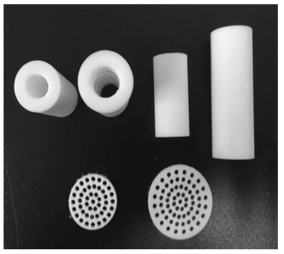
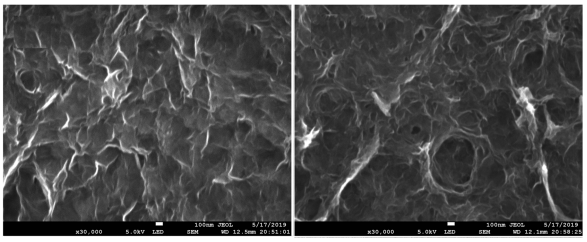


图 2 PTFE 中空管和带孔圆板成品图

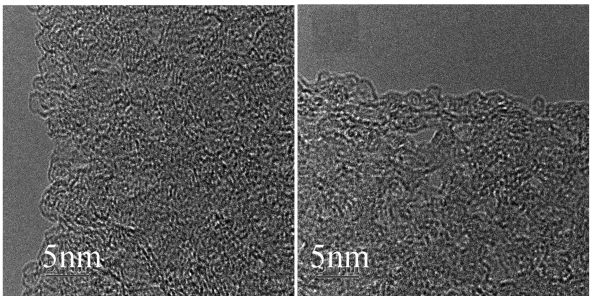
2.2 三维多孔石墨烯的形貌表征

图 3(a)和(b)分别是三维石墨烯水凝胶(rGO)和三维多孔石墨烯水凝胶(rGO-120)的 SEM 图。在制备石墨烯水凝胶的过程中，加入了微量的吡咯，利用其疏水特性，增加反应产物中的微孔。从图中可以看出三维石墨烯水凝胶表面粗糙，具有清晰的三维多孔网络结构，孔壁由薄的石墨烯片堆积而成，呈现出卷曲的片状结构，片层之间搭接成三维结构形态。这些微米级孔能够为离子迁移提供快速通

道，加快离子的传输效率，缩短电解质离子的扩散距离。经硝酸处理后的三维多孔石墨烯水凝胶（rGO-120）保持大孔结构（图 2(b)）的同时，在石墨烯表面也刻蚀出一些小孔，如图 2(d)所示。石墨烯片层上存在大量的纳米级孔洞，说明硝酸处理能够刻蚀出纳米孔，这些纳米孔能够极大地提高电极材料的比表面积，提供更多的活性储能位点，进而构建双电层，提高电化学性能。



(a)　rGO 的 SEM 图　　(b)　rGO-120 的 SEM 图



(c)　rGO 的 TEM 图　　(d)　rGO-120 的 TEM 图

图 3　rGO 和 rGO-120 的 SEM 图和 TEM 图

2.3　三维多孔石墨烯的结构表征

三维石墨烯水凝胶和经过不同温度硝酸蒸汽处理得到的三维多孔石墨烯样品的 Raman 结果如图 4 所示，两个主峰 D 峰和 G 峰对应的拉曼位移如表 1 所示。D 峰主要在 1 350 cm^{-1} 附近，代表了石墨烯的缺陷情况和部分无序的结构，G 峰在 1 590 cm^{-1} 附近，主要来源于石墨层内部 sp^2 杂化 C 的协同面内振动，表征了样品的石墨化程度。Raman 图谱结果表明四个样品均具有一定的无序化结构和石墨化现象。D 峰与 G 峰强度的比值 I_D/I_G（见表 1）反映了碳原子的缺陷程度和石墨化程度，I_D/I_G 比值越大，说明缺陷密度越高，比值越小则石墨化程度越高。由表 1 可知，I_D/I_G 比值均大于 1，但数值相差不大，都在 1.1 左右，表明四个样品均有较高的无序化程度，缺陷较多，边缘效应较强，石墨化程度相对无序度较低，可能是石墨烯内含氧官能团较多所致，高的缺陷密度能够为石墨烯提供较多的活性位点。

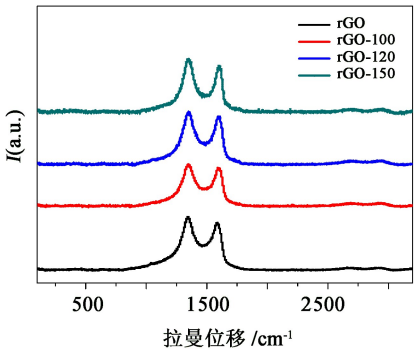


图 4　rGO，rGO-100，rGO-120 和 rGO-150 四个样品的 Raman 图谱

表 1　四个样品 Raman 两个主峰对应的具体的拉曼位移数值及 I_D/I_G 比值

样品	拉曼位移/cm^{-1}		I_D/I_G
	D 峰	G 峰	
rGO	1 341.77	1 585.64	1.13
rGO-100	1 351.31	1 593.22	1.09
rGO-120	1 348.97	1 602.37	1.10
rGO-150	1 345.89	1 603.11	1.14

图 5 是氧化石墨烯 GO 与经水热法还原和硝酸刻蚀的四个样品的 XRD 图谱，表 2 为 XRD 图谱特征衍射峰对应的 2θ 值。如图 5 所示，GO 的图谱在 2θ 为 10.2°的地方有尖锐的特征衍射峰，此为 GO 特有的(001)晶面。经水热法处理还原后可得到样品 rGO，rGO-100，rGO-120 和 rGO-150，可发现，属于 GO 的(001)特征衍射峰完全消失，而四个样品均在 2θ 为 25.5°附近产生了较强的衍射峰，这对应典型的石墨(002)晶面特征衍射峰，表明对 GO 进行还原后所得的样品具有一定的石墨化程度，这也与 Raman 表征结果一致，说明 GO 被还原为石墨烯，且除了(002)特征衍射峰外无其他衍射峰存在，说明石墨的晶体片层的空间排布非常规整。还原后的样品峰变宽而强度减弱的原因是它们由单层石墨烯还原而来，是单层石墨，发生了层间剥离，晶体的完整性有所下降且无序程度增加。

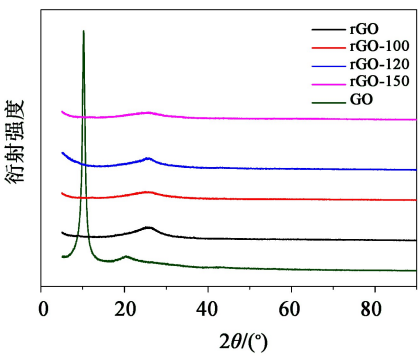


图 5　各样品的 XRD 图谱

表 2 XRD 图谱衍射峰对应的 2θ 值 单位:(°)

GO	rGO	rGO-100	rGO-120	rGO-150
10.2	—	—	—	—
20.4	25.9	25.5	25.2	25.1

2.4 三维多孔石墨的电化学性能测试

图 6 是四个样品制成的工作电极在 10 mV/s 扫描速度下的 J-V 曲线图,可以看出曲线围成的图形矩形度较高,为典型的电化学双电层电容。J-V 曲线包围而成的面积能够定性地比较电极材料比电容的大小,如图 6 所示,120 ℃下刻蚀出来的 rGO-120 样品 CV 面积最大,因而比电容最高,说明硝酸蒸汽刻蚀处理能够提高比电容。图 7 为 rGO-120 样品在不同扫描速度下的 J-V 图,可看出其 J-V 曲线在扫描速度低于 100 mV/s 时能保持近类似矩形,说明此材料具有较好的倍率性能。

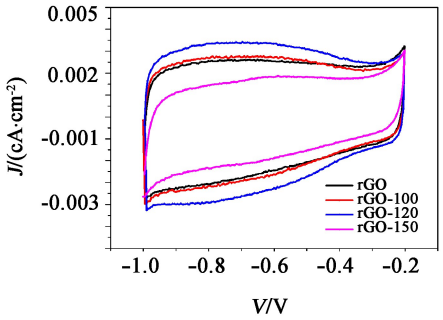


图 6 四个样品工作电极在扫描速度为 10 mV/s 下的 J-V 曲线图

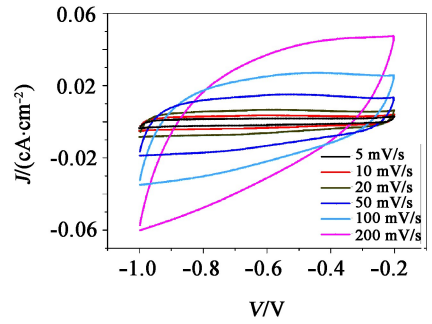


图 7 样品 rGO-120 在不同扫描速度下的 J-V 曲线图

图 8 为四个样品制成的工作电极在电流密度为 1 A/g 下的充放电(GCD)测试曲线图。经过计算,未经硝酸蒸汽刻蚀处理的 rGO 与经过 100,120 和 150 ℃硝酸蒸汽刻蚀处理后的 rGO-100,rGO-120 和 rGO-150 样品在电流密度为 1 A/g 下的比电容分别为 123.5,164.55,191.5 和 84.4 F/g。经过硝酸蒸汽刻蚀处理后的 rGO-100 和 rGO-120 样品,其电容值均高于未经硝酸蒸汽刻蚀处理的 rGO 样品。此外,rGO-120 样品的电容值最高,这与 J-V 曲线结果一致。然而经过 150 ℃硝酸蒸汽刻蚀处理后的 rGO-150 样品的电容值最低,这可能是过高的刻蚀温度致使石墨烯片层结构被破坏,比表面积下降所致。另外,图中所有 GCD 曲线均呈现等腰三角形,说明四个样品都具有较好的化学可逆性。图 9 是 rGO-120 样品在不同电流密度下的 GCD 测试曲线图,可以看出,在较高的电流密度下,该样品仍然表现出较高的比电容,显示其具有较高的倍率性能。以上结果表明,采用硝酸蒸汽刻蚀法,能够创造出较多的纳米孔,提供更多的活性位点,进而提高石墨烯电极材料的电化学性能。

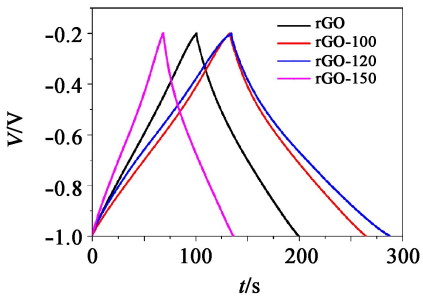


图 8 四个样品工作电极在电流密度为 1 A/g 时的 GCD 曲线图

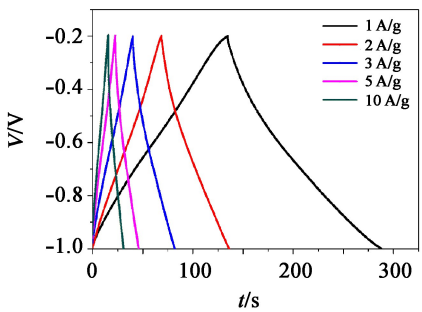


图 9 样品 rGO-120 在不同电流密度下的 GCD 曲线图

3 结论

本文通过水热反应与硝酸蒸汽刻蚀法,成功制备出了具有优异电化学性能的三维多孔石墨烯电极材料,并通过控制刻蚀温度,研究了不同刻蚀温度对石墨烯形貌结构和电化学性能的影响。结构与性能测试结果表明:刻蚀温度为 120 ℃时得到的三维石墨烯孔隙更加均匀、纳米孔数增多、比电容最大、储能性最优越,在电流密度为 1 A/g 下,其比电容高达 191.5 F/g。另外,过高的刻蚀温度会导致石墨烯片层被破坏,导电性变差,电容性能降低。

参考文献:

[1] Wei Hong, Wu Qiang, Zhao Jin, et al. Mesostructured NiO/

Ni composites for high-performance electrochemical energy storage[J]. Energy Environmental Science, 2016, 9(6): 2053-2060.

[2] Ke Qingging, Wang John. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes—A review[J]. J. of Materiomics, 2016, 2(1): 37-54.

[3] Zhang Y, Huang Y, Chen H, et al. Composition and structure control of ultralight graphene foam for high-performance microwave absorption[J]. Carbon, 2016, 105(8): 438-447.

[4] Yang Zhou, Tian Jiarui, Yin Zefang, et al. Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review[J]. Carbon, 2019, 141(12): 467-480.

[5] Liu Xianbin, Zou Shuai, Liu Kaixi, et al. Highly compressible three-dimensional graphene hydrogel for foldable all-solid-state supercapacitor[J]. J. of Power Sources, 2018, 384(12): 214-222.

[6] 陈　健. 聚吡咯复合材料的制备及其石墨烯气凝胶电化学性能研究[D]. 桂林：桂林理工大学，2017：2-3.
Chen Jian. Preparation of polypyrrole composites and study on the electrochemical properties of graphene aerogels[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2017: 2-3.

[7] 史　鹏. 三维多孔石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及其电化学吸能研究[D]. 沈阳：沈阳大学，2018：2.
Shi Peng. Preparation of three-dimensional porous graphene/polyaniline composites and study on their electrochemical absorption[D]. Shenyang: Shenyang University, 2018: 2.

[8] Brownson D A C, Banks C E. Graphene Applications[M]// Outlook and Challenge of Electrochemistry. London: Springer, 2014: 127-174.

[9] Bieri M, Treier M, Cai J, et al. Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision[J]. Chemical Commun., 2009, 45(45): 6919.

[10] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, et al. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(11): 1350-1375.

[11] 陈英放，夏永姚. 混合型超级电容器的研究进展[J]. 化学进展，2011，23(z1)：595-604.
Chen Yingfang, Xia Yongyao. Advances in research on hybrid supercapacitors[J]. Chemical Progress, 2011, 23(z1): 595-604.

[12] 王志勇，田树仁，夏国明，等. 绿色储能元件—超级电容器的探讨[J]. 电器与能效管理技术，2011(7)：18-20.
Wang Zhiyong, Tian Shuren, Xia Guoming, et al. Green energy storage elements—Discussion on supercapacitors[J]. Electric Appliance and Energy Efficiency Management Technology, 2011(7): 18-20.

[13] 胡　涵. 石墨烯气凝胶的可控制备、改性及性能研究[D]. 大连：大连理工大学，2014：2-3.
Hu Han. Controllable preparation, modification and properties of graphene aerogel[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014: 2-3.

[14] 石微微，晏　菲，周国珺. 三维石墨烯材料制备方法的研究进展[J]. 化学通报，2013，76(11)：988-993.
Shi Weiwei, Yan Fei, Zhou Guojun. Advances in preparation methods of three-dimensional graphene materials[J]. Chemical Bulletin, 2013, 76(11): 988-993.

[15] 刘　鑫. 三维石墨烯的水热法制备及其性能研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2015：3-5.
Liu Xin. Hydrothermal preparation of three-dimensional graphene and its properties[D]. Harbin: Harbin Institute of Technol., 2015: 3-5.

[16] 许永杰. 氧化石墨烯基超级电容器电极材料结构调控与性能研究[D]. 桂林：桂林理工大学，2016：23-25.
Xu Yongjie. Structure regulation and properties of electrode materials for GO supercapacitors[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2016: 23-25.

[17] 谢小英. 石墨烯基超级电容器：电极材料制备及储能机理研究[D]. 天津：天津大学，2013：39-41.
Xie Xiaoying. Graphene-based supercapacitors: Preparation of electrode materials and study on energy storage mechanism[D]. Tianjin: Tianjin University, 2013: 39-41.

[18] 徐　丽，盛　鹏，赵广耀，等. 基于海藻制备超级电容器用三维多孔石墨烯[J]. 材料科学与工艺，2016，24(5)：54-55.
Xu Li, Sheng Peng, Zhao Guangyao, et al. Preparation of three-dimensional porous graphene for supercapacitors based on algae[J]. Materials Science and Technol., 2016, 24(5): 54-55.

[19] 关　磊，张力嫱，张宇航，等. 三维多孔泡沫石墨烯的制备与应用研究进展[J]. 合成化学，2018，26(5)：384.
Guan Lei, Zhang Liqiang, Zhang Yuhang, et al. Advances in preparation and application of three-dimensional porous graphene[J]. Synthetic Chemistry, 2012, 26(5): 384.

[20] 徐　丽，刘双宇，陈　新，等. 三维石墨烯电极材料在锂离子电池中的应用[J]. 智能电网，2017，5(1)：95-96.
Xu Li, Liu Shuangyu, Chen Xin, et al. Applications of three-dimensional graphene electrode materials in Li-ion batteries[J]. Smart Grid, 2017, 5(1): 95-96.

作者简介：

李建勇(1972—)，男，河南南阳市人，硕士，高级工程师，主要研究方向为风电、光伏等新能源及储能技术；

邵庆国(1987—)，男，山东莒县人，博士，副教授，主要研究方向为先进碳材料及能源转换材料。