

电弧法制备石墨烯的孔结构和电化学性能研究

吕 岩¹, 王志永², 张 浩^{1,3}, 房 进¹, 曹高萍³, 施祖进², 王碧燕¹

(1. 北京科技大学, 北京 100191; 2. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871; 3. 防化研究院, 北京 102205)

摘 要: 利用电弧法制备得到石墨烯(graphene)材料, 并对其孔结构和电化学性能进行了研究. 结果表明, 利用电弧法制得的石墨烯具有发达、开放的介孔结构, 比表面积为 $77.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 中孔率高达 74.7%. 作为电化学电容器电极材料, 其在 7 mol/L 的 KOH 电解液中比电容为 12.9 F/g , 大电流性能优异, 在 200 mV/s 下的循环伏安曲线仍为矩形, 交流阻抗谱的特征频率高达 18.5 Hz , 体现出具有十分优异的倍率性能.

关 键 词: 石墨烯; 电化学电容器; 孔结构; 比容量; 倍率性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

Pore Structures and Electrochemical Properties of Graphene Prepared by Arc Discharge Method

LÜ Yan¹, WANG Zhi-Yong², ZHANG Hao^{1,3}, FANG Jin¹, CAO Gao-Ping³, SHI Zu-Jin², WANG Bi-Yan¹

(1. University of Science and Technology, Beijing 100191, China; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Research Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: A graphene material was prepared by arc discharge method, and its pore structures and electrochemical capacitive properties were studied. The graphene presents developed and open mesopore structure, and its specific surface area and mesopore ratio are $77.8 \text{ m}^2/\text{g}$ and 74.7%, respectively. The electrochemical capacitor using graphene as electrode materials, has a capacitance of 12.9 F/g . Its cyclic voltammograms show rectangular shape even under a high scan rate of 200 mV/s , and the specific frequency f_0 on the electrochemical impedance spectroscopy is as high as 18.5 Hz , exhibiting excellent rate capability.

Key words: graphene; electrochemical capacitors; pore structure; specific capacitance; rate capability

各种碳质材料, 特别是 sp^2 杂化的碳质材料, 由于其特殊的层状结构或者较大的比表面积, 成为重要的储能材料或者电极材料, 已被广泛地应用于锂离子二次电池、超级电容器、太阳能电池等绿色电源体系中^[1]. 而这些碳质材料的基元材料石墨烯(graphene), 已在 2004 年制备成功^[2], 由于其独特的结构——真正的表面性固体(无孔、表面碳原子比例为 100%的大表面材料), 使其成为研究热点^[3-4]. 目前, 有报道将石墨烯应用在锂离子电池和超级电容器上, 石墨烯电极材料的倍率特性优于石墨、活性

炭等常规电极材料.

目前石墨烯的制备方法主要有剥离石墨层间化合物(包括物理方法和化学方法剥离)、氧化石墨还原、裁剪碳纳米管以及沉积生长等^[5-7]. 电弧法是最早应用于制备碳纳米管和富勒烯的一种典型的方法^[8], 使用电弧法制备的石墨烯石墨层规则, 晶型较好, 有望获得较高的导电性和较好的电化学性能. 本课题组在前期的工作里已成功用电弧法小批量制备出石墨烯材料^[9]. 本工作在此基础上进一步制备并研究了其石墨烯的微观孔结构和电化学电容性能.

收稿日期: 2009-11-16, 收到修改稿日期: 2009-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(20633040, 50902149)

作者简介: 吕 岩(1986-), 女, 硕士研究生. E-mail: lvyang869@163.com

通讯联系人: 张 浩, 博士, 助理研究员. E-mail: dr.h.zhang@hotmail.com

1 实验部分

1.1 石墨烯的制备与结构表征

石墨烯片通过电弧法制备^[9], 其中阴阳极均选用 $\phi 8\text{cm}$ 的石墨棒(纯度 99.99%)作为电极材料. 氮气和氦气作为惰性气体, 初始气压均为 $5 \times 10^4 \text{ Pa}$, 电弧放电电流保持在 120A. 阳极石墨电极被蒸发消耗的同时, 在阴极石墨电极上则沉积出薄层片状石墨烯, 经过 12h 持续放电, 最终可得到数十克的石墨烯粉体.

用透射电子显微镜(TEM, Hitachi H-9000NAR)观察 CNTA 的微观结构. 以 N_2 为吸附质, 用自动吸附仪(NOVA 1200 Quantachrane Corporation)测定石墨烯电极片在 77 K 时的吸附等温线, 测定其比表面和孔结构. 比表面积(S_{DFT})与孔分布根据密度泛函理论(DFT)计算.

1.2 电化学性能评价

1.2.1 电极片的制备及电容器组装

按质量比 87:10:3 称取石墨烯粉体、乙炔黑和粘合剂聚四氟乙烯(PTFE, 上海 3F 公司生产), 加入适量的 95%乙醇溶液, 反复搅拌并和成膏状, 在双辊压机上压成厚度约为 0.25 mm 的薄片^[10]. 从薄片上裁取出 $\phi 8\text{mm}$ 的圆片, 以 2MPa 压在同等大小的泡沫镍集流体上, 120℃恒温干燥后, 用作电极, 电极片质量 6 mg 左右. 将电极片在 7 mol/L KOH 溶液中真空浸渍 2 h, 以聚丙烯膜为隔膜, 取两个电极片装配成三明治结构的模拟电容, 装配压力 80 kg/cm².

1.2.2 电容性能测试

使用电池测试仪(BT2000 Arbin Instrument Corporation)对模拟电容器进行恒流充放电测试, 测定石墨烯的比电容及充放电曲线, 电流密度范围为 50mA/g~10A/g. 使用 Solartron 1280Z 电化学工作站测试其循环伏安性能, 电压扫描范围 0~1.0 V, 电压扫描速率 1~1000 mV/s. 交流阻抗同样由 Solartron 1280Z 电化学工作站进行测试, 电压 1.0 V, 频率范围 20000~0.01 Hz.

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的结构表征

图 1 是电弧法制备石墨烯的透射电镜照片. 可以看到电弧法制备的石墨烯单体尺寸在 100nm×100nm 左右, 呈片状结构, 这些片状结构通过堆积形成大量开放型的孔, 孔的尺寸大约在十几纳米. 这种开放型的孔结构有利于电解液离子快速迁移,

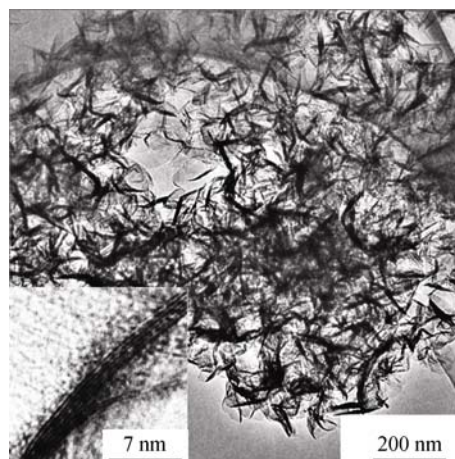


图 1 石墨烯的透射电镜和高倍透射电镜(插图)照片

Fig. 1 TEM and HRTEM (inset) images of graphene

使得石墨烯电极材料获得高倍率特性. 插图是高分辨透射电镜图片, 表明石墨烯由 5~7 层片层组成, 片层间距约 0.37 nm.

石墨烯材料的氮吸脱附等温曲线如图 2(a)所示, 依照 IUPAC 的分类, 该吸脱附等温线属于典型的 IV 型吸脱附等温线, 在高相对压力下, 吸附量随相对压力增大迅速增加, 有特征的滞后环, 即属于介孔型炭材料. 密度泛函(DFT)法计算得该炭材料的比表面积为 77.8 m²/g, 总孔容 0.392 cm³/g, 中孔率 74.7%, 平均孔径 10 nm. 理想的单层石墨烯比表面应该是 2630 m²/g, 由于电弧法制备的石墨烯由约 5 层单层石墨组成, 且石墨烯片之间有一定的重叠, 从而使其比表面低于理论值. 若通过改进制备条件, 制备出片层数较小的石墨烯材料, 有望获得较高的比表面积. 图 2(b)是石墨烯材料的孔径分布曲线, 表明石墨烯材料的孔径尺寸在 1~30 nm, 这与透射电镜观察到的结果是一致的.

2.2 石墨烯的电化学电容性能

图 3(a)给出了石墨烯在 7 mol/L KOH 电解液中 50 mA/g 电流密度下的恒流充放电曲线. 可以看到, 电压-时间曲线呈线性关系, 体现出典型的双电层电容性能; 曲线在放电瞬间没有明显的电压降, 表明石墨烯电极片内阻较小. 根据电容器的放电曲线, 计算得 50 mA/g 电流密度下的石墨烯材料质量比电容为 12.9 F/g, 这个数值小于用氧化还原法制备的石墨烯材料的比容量^[11], 原因可能是同各种化学制备方法相比, 电弧法制备石墨烯时温度较高(高于 3000℃), 使得石墨层结构较为规则, 缺陷较少造成微孔和比表面积较小(化学法制备的石墨烯比表面常在 200 m²/g 以上), 若通过改进制备条件, 制备出片层数较小的石墨烯材料, 有望获得较高的比表面

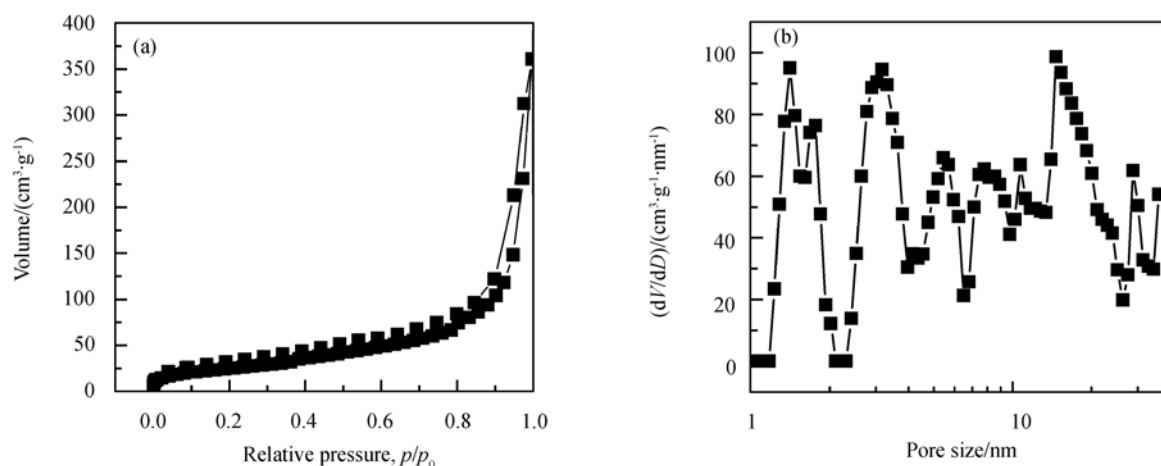
图 2 石墨烯的 $N_2(77\text{ K})$ 吸脱附曲线(a), 石墨烯的全孔径分布曲线(b)

Fig. 2 Nitrogen (77 K) adsorption/desorption isotherm of graphene (a); the pore size distribution of graphene (b)

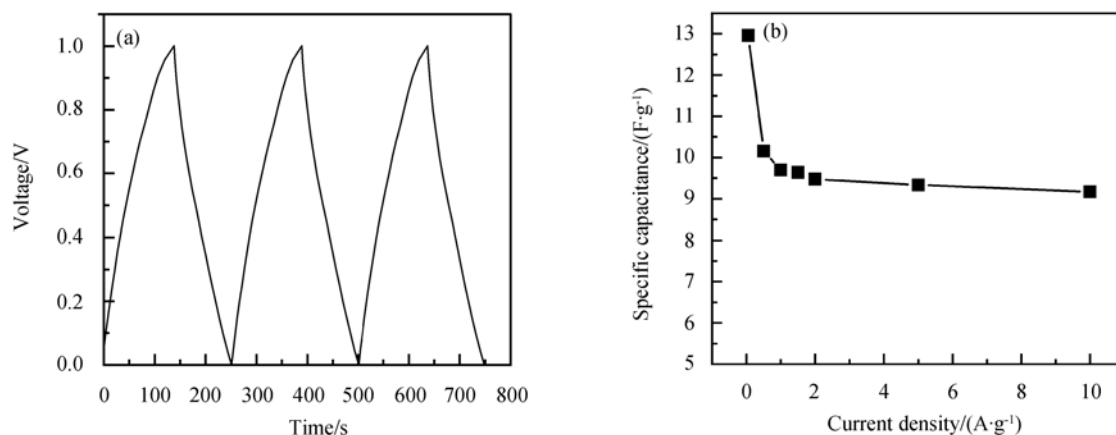


图 3 50mA/g 电流密度下的恒流充放电曲线(a), 不同电流密度下的质量比电容(b)

Fig. 3 Charge-discharge curve at a constant current density of 50mA/g(a), Specific capacitances at different current densities(b)

积, 进而获得更高的比容量. 另外, 化学法制备的石墨烯会有大量的含氧官能团, 会带来一定的准电容, 使其比容量较高^[12]. 不同电流密度下的质量比电容如图 4(b)所示, 石墨烯比容量在电流密度 1A/g 以上后基本稳定在 9 F/g 左右, 体现出了优异的大电流性能.

图 4(a)是石墨烯电容器在不同扫描速率下的循环伏安曲线. 可以看到石墨烯电容器的循环伏安曲线几乎成完美的矩形, 说明石墨烯具有良好的双电层电容器的特性^[13]. 近年来含氮官能团对比电容的贡献研究成为研究热点, 尽管 XPS 结果表明, 制备的石墨烯材料含有约 1%的氮, 但石墨烯电极不同扫速的循环伏安曲线均呈标准的矩形, 没有出现氧化/还原峰, 表明石墨烯上的氮原子基团没有准电容的贡献, 原因可能是氮原子主要处在氮原子六元环的内部而不是边缘, 没有形成能带来准电容的氮-氧

官能团, 此方面仍需要深入研究. 从图 4(a)还可看出: 在 200 mV/s 的高扫描速率下, 循环伏安曲线仍保持着良好的矩形, 说明石墨烯电容器具有优异的倍率性能.

石墨烯电容器的交流阻抗曲线如图 4(b)所示, 由高频下的半圆和低频下垂直于实轴的直线两部分组成. 低频下垂直于实轴的直线是双电层电容的特征, 没有观察到中频区由于浓差极化引起的 45° 斜线, 表明电极过程不受离子在孔内的扩散控制, 这同石墨烯发达且开放性的介孔结构有关, 离子可自由进出孔隙^[14]. 由交流阻抗曲线可以确定石墨烯模拟电容器的等效串联内阻(ESR)为 0.25 Ω , 表明其电导率较高. 应用四探针法测得石墨烯极片的电子电导率达 91 S/cm, 同导电乙炔黑相当, 远高于电容用活性炭. 从交流阻抗曲线中还可得出石墨烯电容器的特征频率 f_0 为 18.5 Hz, 不但远高于活性炭在相同

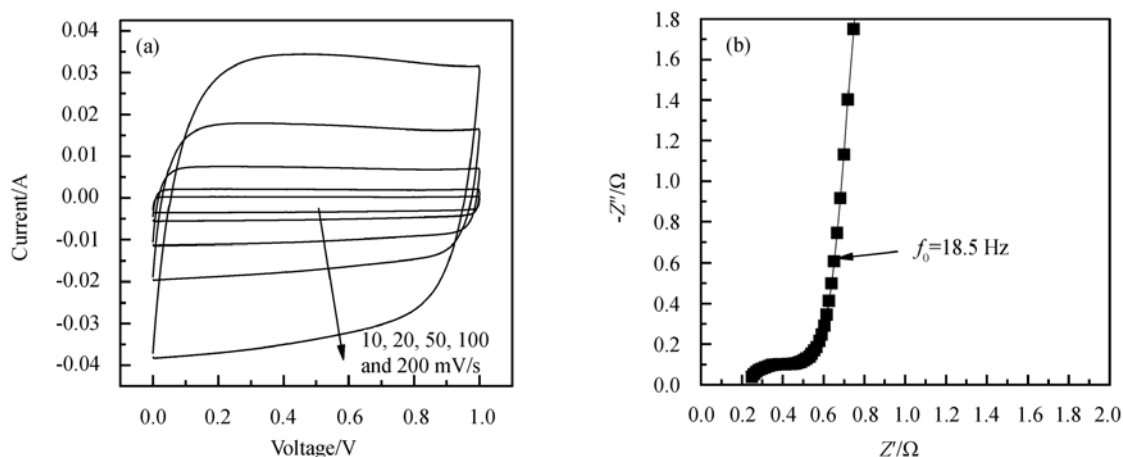


图 4 石墨烯电容器在不同扫描速率下的循环伏安曲线(a)和交流阻抗曲线(b)

Fig. 4 Cyclic voltammograms for graphene capacitor at different scan rates (a), Nyquist plots of graphene capacitor (20 kHz–0.01 Hz) (b)

测试条件下的特征频率^[10], 还高于碳纳米管阵列电极的特征频率^[15], 表明电弧法制备的石墨烯具有十分优异的倍率特性。

3 结论

用电弧方法制备得到的石墨烯材料具有发达、开放的介孔结构, 比表面积为 $77.8\text{m}^2/\text{g}$, 中孔率达 74.7 %。作为电化学电容器电极材料, 其在 7 mol/L 的 KOH 电解液中比电容为 12.9F/g , 大电流性能优异, 其在 200 mV/s 下的循环伏安曲线仍为矩形, 交流阻抗谱的特征频率高达 18.5 Hz, 体现出优异的倍率性能。

参考文献:

- [1] 江 奇, 瞿美臻, 张伯兰, 等(JIANG Qi, *et al.*). 电化学超级电容器电极材料的研究进展. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2002, **17**(4): 649–656.
- [2] Novoselov K S, Geum A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [3] Yoo E, Kim J, Hosono E, *et al.* Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Letters*, 2008, **8**(8): 2277–2282.
- [4] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, *et al.* Graphene based composite materials. *Nature*, 2006, **442**(7100): 282–286.
- [5] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, **45**(7): 1558–1565.
- [6] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 2007, **448**(7152): 457–460.
- [7] Ruoff R. Calling all chemists. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**(1): 10–11.
- [8] Li H J, Guan L H, Shi Z J, *et al.* Direct synthesis of high purity single-walled carbon nanotube fibers by arc discharge. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(15): 4573–4575.
- [9] Li N, Wang Z Y, Zhao K K, *et al.* Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method. *Carbon*, 2010, **48**(1): 255–259.
- [10] Zhang H, Zhang W F, Cheng J, *et al.* Acetylene black agglomeration in activated carbon based electrochemical double layer capacitor electrodes. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(33/34): 1946–1950.
- [11] Stoller M D, Park S, Zhu Y W, *et al.* Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, 2008, **8**(10): 3498–3502.
- [12] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, *et al.* Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(17): 8535–8539.
- [13] Conway B E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Plenum Publishers, 1999: 6–12.
- [14] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, 2008, **7**(11): 845–854.
- [15] Zhang H, Cao G P, Yang Y S. Electrochemical properties of ultra-long, aligned, carbon nanotube array electrode in organic electrolyte. *J. Power Sources*, 2007, **172**(1): 476–480.