

石墨烯纳米片的简易合成及其超级电容性能研究

刘 奕^{1,2}, 赵玉亮¹, 高兆芬³, 姜 霞¹, 曾宇平²

(1. 枣庄学院 化学化工与材料学院, 枣庄 277160; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 3. 上饶师范学院 化学系, 上饶 334001)

摘 要: 以硫代氨基脲($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$)为还原剂, 通过还原氧化石墨(GO)制备了石墨烯纳米片(GNS)。利用 XRD, FE-SEM, AFM 和 UV-Vis 光谱对产物的结构和形貌进行分析, 并使用循环伏安和恒流充放电等测试手段来表征其超级电容性能。实验结果表明, 所制备的 GNS 具有良好的结晶状态, 并且在水溶液中具有较好的分散性。以 GNS 纳米片为电极材料, 在 3 mol/L KOH 电解质溶液中, 在 500 mA/g 电流密度测试条件下所得比电容量为 75 F/g。而且 GNS 纳米片显示出了良好的电化学循环稳定性。

关 键 词: 石墨烯纳米片; 硫代氨基脲; 超级电容性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Facile Synthesis and Supercapacitor Properties of Graphene Nanosheets

LIU Yi^{1,2}, ZHAO Yu-Liang¹, GAO Zhao-Fen³, JIANG Xia¹, ZENG Yu-Ping²

(1. College of Chemistry Chemical Engineering & Material Science, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. Department of Chemistry, Shangrao Normal College, Shangrao 334001, China)

Abstract: Graphene nanoplates (GNS) were prepared from oxidized graphite by using thiosemicarbazide ($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$) as a reducing agent. The microstructures and morphologies of products were subsequently characterized by XRD, FE-SEM, AFM and UV-Vis adsorption spectra. The performances of super-capacitor were characterized using cyclic voltammetry and constant current charge-discharge tests. The experimental results indicated that the as-prepared GNS possessed fair crystalline state and admirable aqueous dispersibility. An electrode prepared from GNS exhibited a specific capacitance of 75 F/g at a current density of 500 mA/g in 3 mol/L KOH electrolyte. Moreover, the GNS showed excellent electrochemical cycle performance.

Key words: graphene nanosheets; thiosemicarbazide ($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$); supercapacitive properties

sp^2 杂化的碳原子可看作是构建碳素材料的基本单元, 如石墨、纳米碳管、石墨烯^[1]等。自从 2004 年首次报道以来, 石墨烯所呈现出的独特性质, 如高的比表面积($2630 \text{ m}^2/\text{g}$)、无可比拟的机械性能(杨氏模量: $\sim 1100 \text{ GPa}$; 断裂强度: 125 GPa), 超乎寻常的热导率($\sim 5000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 以及出色的电学性能, 有望应用于纳米电子器件、复合材料、气敏传感器、

太阳能电池以及药物输运等领域^[1-2]。近年来, 石墨烯作为电化学电极材料应用于超级电容器的研究受到关注, 石墨烯有望取代传统的活性碳材料, 在电化学领域获得广泛的应用^[3-5]。

石墨烯的制备工艺是实现其工业化应用的关键。目前石墨烯主要采用四种不同的方法制备: 微加工剥离的方法、化学气相沉积(CVD)、外延生长

收稿日期: 2012-06-26; 收到修改稿日期: 2012-11-01

基金项目: 国家自然科学基金(50872142/E0207); 山东省自然科学基金(2010ZRA04003)

National Natural Science Foundation of China (50872142/E0207); Natural Science Foundation of Shandong Province (2010ZRA04003)

作者简介: 刘 奕(1967-), 男, 博士, 副教授. E-mail: 1967liuyi@163.com

通讯作者: 曾宇平, 教授. E-mail: yuping-zeng@mail.sic.ac.cn

和化学还原的方法^[6]。其中,化学还原方法以其工艺过程简单、制备成本低、易于实现工业化应用,而备受业内人士的关注。采用化学还原方制备石墨烯是先将氧化石墨烯在合适的溶剂(通常是水,或者一些极性有机溶剂)中剥离,随后用水合肼作为还原剂将剥离后的单层氧化石墨烯还原。但是水合肼毒性高、易爆炸,限制了其在石墨烯大规模工业化中的应用^[7]。因此,寻找新的还原剂来替代水合肼成为化学还原方法制备石墨烯的关键。近年来,人们已尝试多种还原剂来制备石墨烯,如还原性糖类(葡萄糖)、维生素 C、还原性单质(铁粉)以及硼氢化钠等。这些还原剂为石墨烯的环境友好合成提供了可能^[8-11]。然而,上述方法存在还原反应时间长,操作过程繁琐等难题,仍难以满足人们对石墨烯的现实需要,因此很有必要尝试新的还原剂来制备石墨烯^[7]。

本工作尝试以硫代氨基脲($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$)为还原剂,还原氧化石墨烯制备石墨烯纳米片。通过 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和紫外-可见光光谱(UV-Vis Spectra)对样品的组成、结构和显微形貌进行分析。采用三电极体系测试超级电容性能,以 KOH 为电解液,利用电化学工作站(CHI 660D)测试样品的循环伏安以及恒流充放电曲线。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验所用仪器: 250 mL 三颈烧瓶; 球型冷凝管回流装置; 水浴锅; DF-101S 集热式磁力加热搅拌器(金坛市医疗仪器厂); Sigma 3k15 台式高速冷冻离心机(德国 SIGMA 公司); 离心管; DZF-6050 真空干燥箱(上海一恒科技有限公司)。

实验所用的试剂除石墨粉购于青岛星远石墨乳有限公司外,均购于上海化学试剂公司和天津化学试剂公司生产的分析纯,使用前没有采取进一步处理。主要试剂有:石墨粉(含量大于 99%的鳞片状石墨粉和普通石墨粉)、 KMnO_4 、98%浓硫酸、85%浓磷酸、36%~38%盐酸、无水乙醇、30% H_2O_2 溶液、硫代氨基脲($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$)、氢氧化钾、聚偏氟乙烯(PVDF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、泡沫镍。

1.2 GO 和 GNS 样品的制备

GO 的制备: 0.5 g 鳞片状石墨加入 70 mL 硫酸/磷酸 ($v:v=9:1$) 混合浓酸中(混和酸需要提前在冰水浴中冷却到 0°C)。剧烈搅拌,向混合物中加入 3 g

KMnO_4 , 继续搅拌 2 h。搅拌结束后将反应器转移到 50°C 水浴中搅拌反应 12 h。待反应液冷却到室温,将反应器放置在冰块中,向反应体系中加入 1 mL 双氧水。静置 2~3 h,然后将混合物过滤,滤液离心(9500 r/min 约 4 h)分离,撇去上清液,用 5%的盐酸、去离子水和乙醇洗涤数次后,在真空中烘干得到氧化石墨。

GNS 的制备: 取上述制备的氧化石墨 0.1 g 分散在 100 mL 去离子水中,超声剥离 3 h,得棕黄色均一透明氧化石墨烯胶体。将获得的溶液放入 250 mL 三颈瓶中,加入 0.36 g 硫代氨基脲 ($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$), 95°C 水浴加热,反应在弱酸性环境下进行,搅拌 24 h,反应结束后,滴加少量稀盐酸抽滤、洗涤、烘干得到石墨烯粉末。

1.3 样品表征

采用日本 Rigaku MiniFlex 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15418\text{ nm}$)对样品进行物相分析; JEOL 公司的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜(FE-SEM)和 Veeco Instruments 公司的 Nanoscope IIIa 表征样品的形貌和微观结构;采用 PerkinElmer 公司的 Lambda 35 对样品的光学性质进行测试(范围: 200~800 nm)。

1.4 电化学性能测试

石墨烯电极的制备: 将制得的 GNS 样品和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 9:1 混合研磨均匀后,加入适量溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP),调匀成浆后均匀涂覆于 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的泡沫镍上,将电极在 60°C 真空烘箱中处理 8 h。

采用三电极体系测试所得样品的电化学性能,铂片电极($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$),饱和甘汞电极(SCE)分别为对电极和参比电极,以 3 mol/L 的 KOH 溶液为电解液。采用 CHI 660D 电化学工作站测试样品的循环伏安、恒流充放电曲线和电化学阻抗谱(EIS)。循环伏安测试的电压范围为 0~0.5 V (vs SCE),电化学阻抗谱测试是在开路电压下,频率范围为 100 kHz~0.01 Hz,恒流充放电是在不同电流密度下进行数据采集,电压范围为 0~0.46 V (vs SCE)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱分析

图 1 为所得 GO 和 GNS 样品的 XRD 图谱。图 1(a)为石墨粉原料的 XRD 图谱, (002)衍射峰为石墨的特征峰,衍射峰 2θ 位于 26.65° , 对应的晶面间距 d 为 0.33 nm。石墨粉经过氧化,超声剥离后,在 11.34° 附近出现了较强的衍射峰,该衍射峰对应于

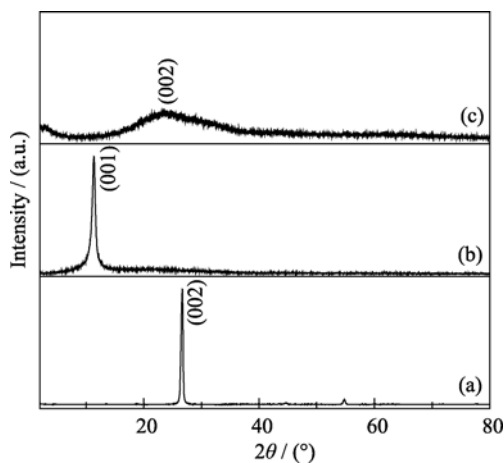


图1 (a)石墨粉、(b)氧化石墨和(c)石墨烯的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns for (a) graphite powder, (b) GO and (c) GNS

GO 的(001)特征衍射峰, 晶面间距为 0.78 nm, 如图 1(b)所示。同时, 石墨的(002)衍射峰消失, 这表明石墨完全氧化成为了 GO, 并且在石墨层间引入了含氧的基团, 使石墨的层间距拉大^[12]。GO 经过硫代氨基脲 ($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$)还原后, 大部分的含氧基团被除去。如图 1(c)所示, 位于 11.34° GO 的衍射峰消失, 在 24.2° 附近出现了较宽的衍射峰, 该衍射峰对应于 GNS 的(002)特征衍射峰。GNS 对应的晶面间距为 0.37 nm, 仍然大于石墨的晶面间距(0.33 nm)。

2.2 SEM 分析

图 2(a)和图 2(b)分别为所得 GO 和 GNS 样品的 FE-SEM 照片。从图 2(a)中可以看出 GO 为片状结构, 由于其与制样衬底上的碳膜类似, 故片状结构不是很明显。GO 经过还原后得到 GNS, 样品的形貌发生了很大的变化: 片状结构发生了卷曲、团聚, 形貌犹如起皱的丝绸面纱。GNS 的团聚主要是由于样品表面含氧基团(如环氧、羟基、羧基、羰基)的范德华力相互作用的结果^[13]。

2.3 AFM 分析

用 AFM 来表征所制备 GO 和 GNS 样品的厚度。图 3 给出所得样品 GO 和 GNS 在水中分散后沉积在新解离云母上面的 AFM 图。从图 3(a)中可以看出,

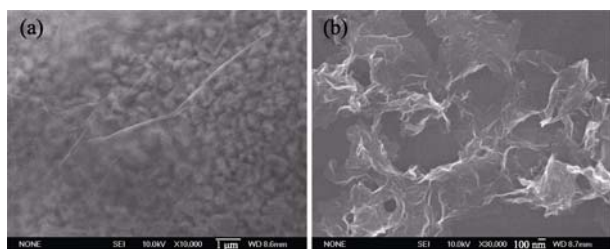


图2 (a)氧化石墨和(b)石墨烯的 FE-SEM 照片
Fig. 2 FE-SEM images of (a) GO and (b) GNS

GO 的厚度约为 1.3 nm; 从图 3(b)中可以看出, GNS 的厚度为 0.64 nm。

2.4 UV-Vis 光谱分析

图 4 给出了氧化石墨和石墨烯的 UV-Vis 吸收光谱。从吸收光谱上可以看出最大吸收峰在 230 nm 附近, 这对应于氧化石墨中 C-C 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的特征吸收峰。对于石墨烯, 最大吸收峰发生明显的红移, 出现在 265 nm 附近。当氧化石墨被还原时, 最大吸收峰发生红移已有文献报道, 并被用来检测氧化石墨还原程度的重要工具^[14]。插图为 GO 和 GNS 在水中超声分散的实物照片, 从照片上可以看出, 在没有任何稳定剂存在的情况下, 所得样品具有很好的分散性。

2.5 GNS 的电化学性能

循环伏安测试是表征材料电容行为的重要手段。理想电极的电容特性为电流响应大, 循环伏安曲线呈近似矩形对称。图 5 为以硫代氨基脲还原制

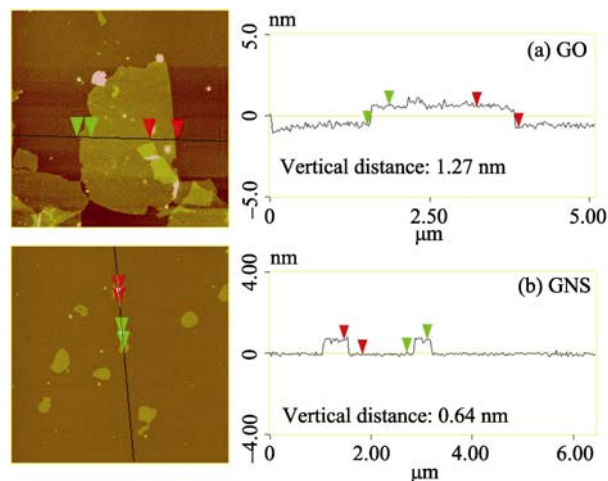


图3 轻敲模式下样品的 AFM 图和单层的高度图
Fig. 3 Tapping mode AFM images and height profiles of a single layer

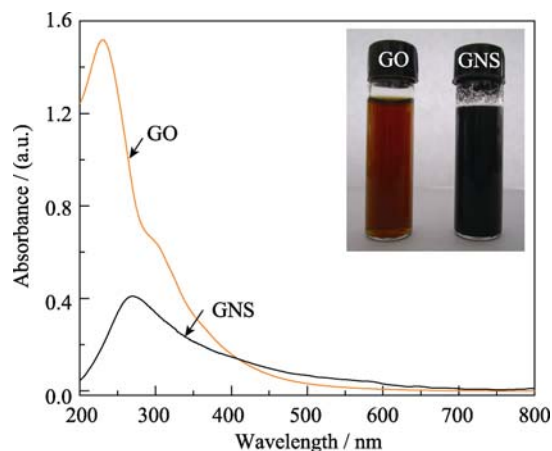


图4 氧化石墨和石墨烯的 UV-Vis 吸收光谱
Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of GO and GNS
Insets shows the photos of the corresponding samples (1 mg/mL)

备的 GNS 电极材料在不同电压扫描速率(扫描速率分别为 5、10、20、30、50、80、和 100 mV/s)下的循环伏安(CV)曲线。电压扫描范围在 0~0.4 V, 受所制备的电极材料、电解液、集电极材料等因素制约。如 Wang 等测试石墨烯的超级电容性能时电压扫描范围为: 0~0.55 V^[15]。从图 5 可以看出, 其 CV 曲线矩形度较好, 显示出该电极有着优良的双电层特征。随电压扫描速率的增大, 矩形曲线所包围的面积在逐渐增大。

图 6 为 GNS 电极在 3 mol/L KOH 电解液中恒流充放电过程所得比电容与循环次数曲线。电极的比容量可以根据公式计算^[16]:

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V}$$

公式中: I 为放电电流(mA), Δt 为放电时间, m 为活性物质的质量, ΔV 为整个放电过程的电位变化。在电流密度为 500 mA/g 时, 经过 400 次的充放电循环后, 平均的比电容在 75 F/g 左右。这比文献^[15]

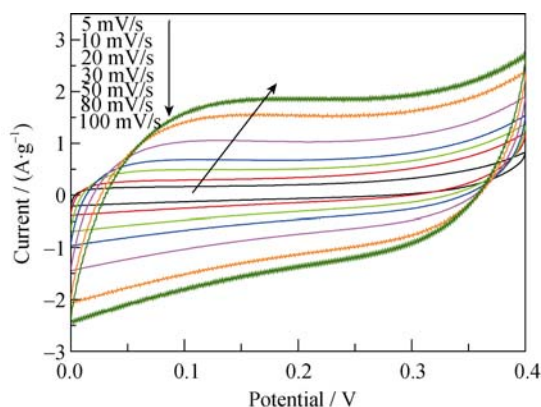


图 5 3 mol/L KOH 电解液中 GNS 在不同电压扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of GNS electrode measured at different scan rates in 3 mol/L KOH electrolyte

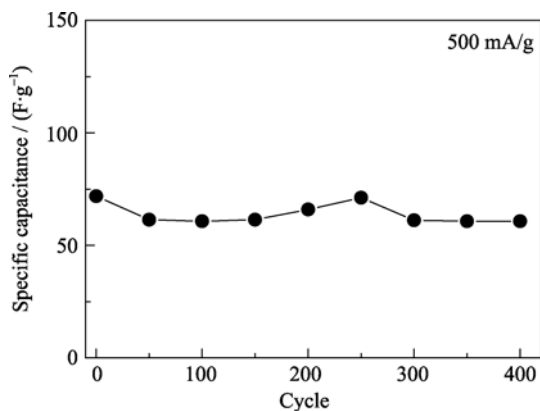


图 6 3 mol/L KOH 电解液中恒流充放电过程所得比电容与循环次数曲线

Fig. 6 Specific capacitance curve vs cycling charge-discharge number of graphene electrodes in 3 mol/L KOH electrolyte

报道的用其它还原剂所制备的石墨烯电容量要高。如 Wang 等^[17]用葡萄糖为还原剂所制备的石墨烯在 10 mA/cm² 电流密度下的比电容为 38.6 F/g。而且, 多次循环表明以硫代氨基脲为还原剂制备的 GNS 电极材料保持很好的循环稳定性。

3 结论

以硫代氨基脲(CH₅N₃S)为还原剂, 通过还原氧化石墨(GO)制备出了石墨烯纳米片(GNS)。所制备的 GNS 具有良好的结晶状态, 厚度约为 0.64 nm, 并且在水溶液中具有较好的分散性。GNS 纳米片在 3 mol/L KOH 电解质溶液中的比电容量为 75 F/g, 而且以硫代氨基脲(CH₅N₃S)为还原剂所制备的 GNS 纳米片显示出了良好的电化学循环稳定性。该制备方法简单易行, 所制备的石墨烯纳米片有望应用于超级电容器电极材料。

参考文献:

- [1] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Review*, 2012, **41**(2): 782–796.
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [3] Zhang L L, Zhou R, Zhao X S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Material Chemistry*, 2010, **20**(29): 5983–5992.
- [4] Davies A, Yu A P. Material advancements in supercapacitors: from activated carbon to carbon nanotube and graphene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2011, **89**(6): 1342–1357.
- [5] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Material*, 2008, **7**(11): 845–854.
- [6] Luo D, Zhang G, Liu J, *et al.* Evaluation criteria for reduced graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(23): 11327–11335.
- [7] Zhou T, Chen F, Liu K, *et al.* A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite. *Nanotechnology*, 2011, **22**(4): 045704.
- [8] Fernandez-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. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(14): 6426–6432.
- [9] Zhu C, Guo S, Fang Y, *et al.* Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 2429–2437.
- [10] Fan Z J, Kai W, Yan J, *et al.* Facile Synthesis of graphene

- nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide. *ACS Nano*, 2011, **5** (1): 191–198.
- [11] Shin H J, Kim K K, Benayad A, *et al.* Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(12): 1987–1992.
- [12] Fan X, Peng W, Li Y, *et al.* Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation. *Advanced Materials*, 2008, **20**(23): 4490–4493.
- [13] Gao Z, Wang J, Li Z, *et al.* Graphene nanosheet /Ni²⁺/Al³⁺ layered double-hydroxide composite as a novel electrode for a supercapacitor. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(15): 3509–3516.
- [14] Reddy A L M, Ramaprabhu S. Nanocrystalline metal oxides dispersed multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(21): 7727–7734.
- [15] Wang Y, Guo C X, Liu J, *et al.* CeO₂ nanoparticles/graphene nanocomposite-based high performance supercapacitor. *Dalton Transactions*, 2011, **40**(24): 6388–6391.
- [16] Fu C, Kuang Y, Huang Z, *et al.* Supercapacitor based on graphene and ionic liquid electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, **15**(11/12): 2581–2585.
- [17] Wang J, Gao Z, Li Z, *et al.* Green synthesis of graphene nanosheets/ZnO composites and electrochemical properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, **184**(6): 1421–1427.