



引用格式:方华,张振华,常鑫波,等.分级多孔石墨烯/活性炭复合材料的制备及其电化学电容性能分析[J].轻工学报,2018,33(5):77-82.

中图分类号:TM911 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2018.05.010

文章编号:2096-1553(2018)05-0077-06

分级多孔石墨烯/活性炭复合材料的制备及其电化学电容性能分析

Preparation and electrochemical capacitance properties analysis of hierarchically porous graphene/activated carbon composites

方华,张振华,常鑫波,张含之,张辉

FANG Hua, ZHANG Zhenhua, CHANG Xinbo, ZHANG Hanzhi, ZHANG Hui

关键词:

氧化石墨烯;酚醛树脂;石墨烯/活性炭复合材料;分级多孔;电化学电容性能

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

Key words:

graphene oxide;
phenolic resin;
graphene/activated
carbon composite;
hierarchically porous;
electrochemical
capacitance property

摘要:采用液相共混法,以酚醛树脂和氧化石墨为原料,得到氧化石墨烯/酚醛树脂复合材料,再通过高温碳化和活化工艺,制备出石墨烯/活性炭复合材料.采用循环伏安和恒流充放电测试表征其电化学电容性能,结果表明:该复合材料在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下比电容高达 $197 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,当电流密度增加到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容为 $163 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,电流增加 20 倍,电容保持率为 83%,在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 1000 次,未见容量有衰减,电容保持率为 100%. 这表明该复合材料具有优良的电容性能.

收稿日期:2018-07-02

基金项目:国家自然科学基金项目-河南人才培养联合基金项目(U1504204)

作者简介:方华(1979—),男,河南省周口市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为先进碳材料与电化学储能技术.

Abstract: The graphene/phenolic resin composites were prepared by liquid phase blending method using phenolic resin and graphene oxide as raw materials, and then graphene/activated carbon composites were prepared by high temperature carbonization and activation process. Cyclic voltammetry and constant current charge-discharge tests were used to characterize the electrochemical capacitance. The results showed that the composite had a specific capacitance of $197 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, and the current density increased to $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the specific capacitance was $163 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, the current was increased by 20 times, the capacitance retention rate was 83%, and the cycle was repeated 1000 times at a current density of $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, and no capacity was attenuated, the capacity retention rate was 100%, which indicated that the composite material had excellent capacitance properties.

0 引言

石墨烯因为具有较大的比表面积和极好的导电性而成为极具潜力的优良超级电容器电极材料。然而,石墨烯片的大比表面积和高表面能,使其易于通过堆垛效应团聚,从而导致比表面积降低,因此,大多数已报道的石墨烯材料的电容性能与预期相差甚远^[1]。以石墨烯为载体,研制具有纳米片形貌的石墨烯/活性炭复合材料,其中石墨烯可以提供电子传输通道,包覆在石墨烯表面的多孔炭层可以提供高的比电容,这引起了研究者的关注^[2-3]。如 G. D. Hao 等^[4]利用原位聚合法和后续的碳化、活化工艺制备出三明治结构的微孔炭/石墨烯复合炭纳米片,在有机电解液中组装的两电极超级电容器,比电容达到 $103 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; L Wang 等^[5]以氧化石墨烯和酚醛树脂为原料,采用软模板法构筑出了介孔炭/石墨烯复合材料,在水系电解液中比电容为 $242 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而已报道的石墨烯/活性炭复合材料的制备方法大多工艺复杂,成本高,不利于该类材料的产业化应用。

本文拟采用易于实现的液相共混法,以酚醛树脂和氧化石墨为原料,制备氧化石墨烯/酚醛树脂复合材料,再通过高温碳化和活化工艺,制备石墨烯/活性炭复合材料,并对其电化学电容性能进行测试,以期低成本、高性能的超级电容器用炭电极材料的制备及该类材料的产业化应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

主要试剂:天然石墨粉,青岛南墅瑞英石墨有限公司产; KMnO_4 , 天津市北辰化学试剂科技有限公司产; KOH , 天津市科密欧化学试剂有限公司产; NaNO_3 , H_2O_2 , 天津市风船化学试剂科技有限公司产; 浓硫酸、苯酚、甲醛, 烟台市双双有限公司试剂厂产。以上试剂均为分析纯。

主要仪器: JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜 (FESEM), 日本电子株式会社产; D8 ADVANCE 型 X-射线粉末衍射仪, 德国布鲁克公司产; BELSORP-Mini II 型比表面积/孔隙分析仪, 日本 MicrotracBEL 公司产; CHI604E 型电化学分析仪, 上海辰华仪器有限公司产; CT4008 型高性能电池检测系统, 深圳市新威尔电池有限公司产。

1.2 氧化石墨和酚醛树脂的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨^[6], 工艺步骤如下: 首先, 称取 2 g 天然石墨, 2 g NaNO_3 , 同 100 mL 浓硫酸一起置于 1000 mL 烧瓶中混合, 强烈搅拌 15 min, 然后称取 12 g KMnO_4 缓慢加入该溶液, 反应 30 min, 上述反应过程均利用冰浴将反应温度维持在 0°C , 冰浴结束后将所得悬浮液在室温条件下继续搅拌 48 h; 然后, 量取 184 mL 纯净水, 在 15 min 内缓慢加入悬浮液中, 再量取 560 mL 暖水和 40 mL H_2O_2 进一步处理悬浮液; 最后, 利用离心分离

法分离出氧化石墨,用 300 mL 稀 HCl 溶液洗涤,再用去离子水洗涤至滤液接近中性后,过滤,将所得滤饼在鼓风干燥箱中于 60 °C 条件下干燥 8 h,即得到氧化石墨粉末。

称取 1 g 苯酚加入三口烧瓶中,升温至 50 °C,再称取 3.45 g 甲醛加入烧瓶中,接着加入 1 g KOH 作为催化剂,磁力搅拌反应 30 min 后,升温至 85 °C 并在此温度下继续磁力搅拌反应 4 h,用酸中和后过滤分离出酚醛树脂,所得树脂用水充分洗涤后干燥备用。

1.3 石墨烯/活性炭复合材料的制备

称取 1.5 g 氧化石墨粉末,将其超声分散在 300 mL 乙醇里,形成均匀的氧化石墨烯乙醇溶液,再称取 20 g 酚醛树脂溶解于上述溶液中,磁力搅拌 2 h,使酚醛树脂均匀溶解,并将其超声分散,得到氧化石墨烯均匀分散的酚醛树脂乙醇溶液。将该溶液小心转移至培养皿中室温蒸发过夜,再干燥至恒重,得到氧化石墨烯/酚醛树脂复合材料。将该复合材料置于管式炉中,在 N₂ 保护下,于 850 °C 条件下煅烧 3 h,升温速度控制为 1 °C · min⁻¹。

将制得的碳化样品与 KOH 以质量比为 1 : 4 进行活化,即称取 0.5 g 碳化样品和 2 g KOH,在玛瑙研钵中研磨至混合均匀,然后置于管式炉中,在 N₂ 气保护下进行活化,升温速率控制为 2 °C · min⁻¹,活化温度 800 °C,活化时间 2 h。活化的样品用去离子水反复浸洗至滤液呈中性后,过滤,于 120 °C 条件下真空干燥 8 h,即得到所需的石墨烯/活性炭复合材料。

1.4 样品物性表征方法

利用 FESEM 对样品的表面形貌进行表征,工作电压和压力分别为 10 kV 和 1.33×10^{-2} Pa。用 X - 射线粉末衍射仪分析样品的物相,以 Cu K α 靶作为辐射源,管电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度为 4° · min⁻¹,扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 90^\circ$ 。用低温 N₂ 吸脱附实验(77

K) 表征样品的比表面积和孔结构,利用传统的 Brunauer-Emmett-Teller 法 (BET) 计算样品的比表面积,用 N₂ 在相对压力为 0.95 时的吸附量计算总孔容,用密度泛函理论方法计算孔径分布。

1.5 电化学电容性能表征方法

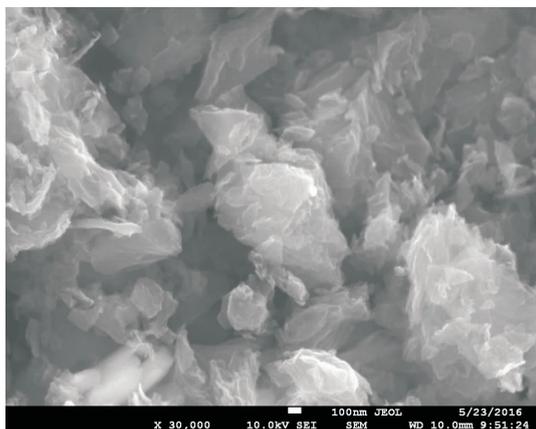
将制备的石墨烯/活性炭复合材料和乙炔黑置于烧杯中,加入适量的乙醇,超声振荡混匀,待温度升至约 85 °C 时,加入 10 % (质量分数) 聚四氟乙烯溶液,持续振荡 m (活性物质) : m (乙炔黑) : m (聚四氟乙烯) = 85 : 10 : 5 的混合物至黏稠状后将其擀成片状,再将其涂覆在泡沫镍上,并在 80 °C 条件下烘干 8 h,再在 20 Mpa 的压力下压片成型。将压好的电极片在 6 mol/L KOH 中浸泡 24 h,然后组装三电极体系进行电化学性能测试。

利用三电极体系对样品进行电化学测试。以 6 mol/L 的 KOH 水溶液为电解质溶液,以所制备的石墨烯电极作为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,测试的电压窗口为 -1.1 ~ 0 V (vs SCE)。在电化学工作站上对样品进行循环伏安测试,控制扫描速率为 10 ~ 200 mV · s⁻¹。在高性能电池检测系统上对样品进行恒流充放电测试,电流密度为 0.5 ~ 10 A · g⁻¹。

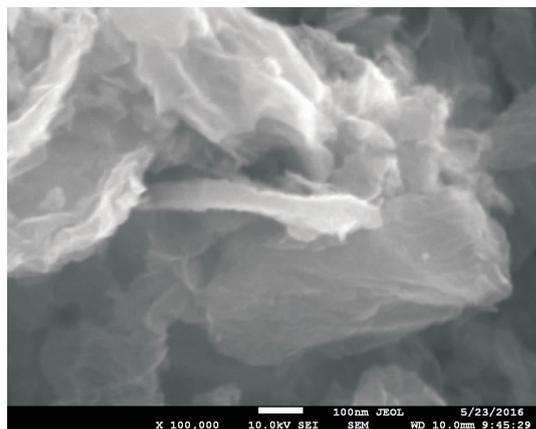
2 结果与讨论

2.1 样品的物性表征

图 1 为石墨烯/活性炭复合材料的 FESEM 图。由图 1 可知,通过对样品不同放大倍率的观察可以看出,石墨烯/活性炭复合材料具有明显的纳米片形貌,这是因为在制备过程中,氧化石墨烯能起到结构导向剂的作用,与酚醛树脂复合形成纳米片状结构,在后续的高温碳化过程中,氧化石墨烯被还原为石墨烯,酚醛树脂被碳化包覆在石墨烯表面,再经过活化工序,最后形成了石墨烯/活性炭复合材料。



a) × 30 000



b) × 100 000

图1 石墨烯/活性炭复合材料的 FESEM 图

Fig.1 FESEM images of the graphene/activated carbon composites

图2为石墨烯/活性炭复合材料的XRD图.由图2可以看出,在 2θ 角为 24° 和 43° 位置分别出现了无定型碳的(002)和(100)衍射峰,表明该复合材料以无定型的活性炭为主,而复合材料中的石墨烯被无定型的活性炭所包裹,因此XRD图谱没有显示出石墨烯的特征.

图3为石墨烯/活性炭复合材料的低温 N_2 吸脱附曲线和孔径分布图.从图3a)可以看出,在中间压力范围之间有一个明显的滞后环,表明材料中有介孔存在,这可能是由纳米片状的复合炭材料的堆积所造成的.由图3b)可以

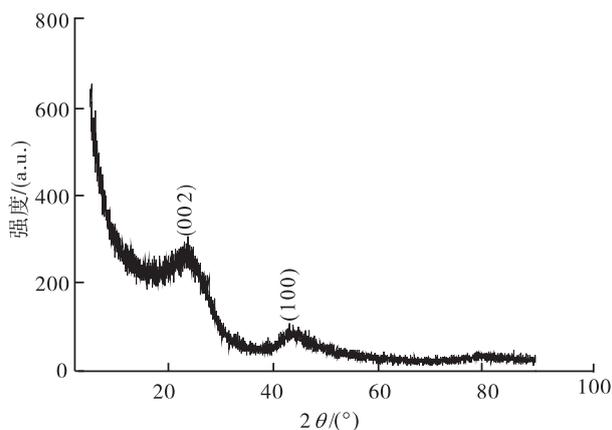


图2 石墨烯/活性炭复合材料的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the graphene/activated carbon composites

看出,石墨烯/活性炭复合材料具有明显的分级多孔结构,这有利于电解质离子的快速迁移^[7].利用传统的 BET 法、 N_2 在相对压力为0.95时的吸附量、NLDFT 法分别计算样品的比表面积、总孔容和孔径分布,结果表明:该复合材料的比表面积达到了 $1230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,总孔容为 $1.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 3.9 nm .

2.2 样品的电化学电容性能测试结果

图4为石墨烯/活性炭复合材料的循环伏安曲线、恒流充放电曲线、功率性能曲线和循环稳定性能曲线.由图4a)可以看出,当扫描速率从 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,该复合材料电极的循环伏安曲线均为近似的矩形,表明其具有较好的电化学双电层电容性能;电流响应的速度很快,表明具有较好的功率性能.由图4b)可以看出,当电流密度从 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,该复合材料的充放电曲线均接近三角形,没有发生明显的变化,且放电开始瞬间的电压下降也不明显,表明该复合材料的功率性能优异.由图4c)可以看出,在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下比电容高达 $197 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;当电流密度增加到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其比电容为 $163 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,电流增加20倍,电容保持率为83%.

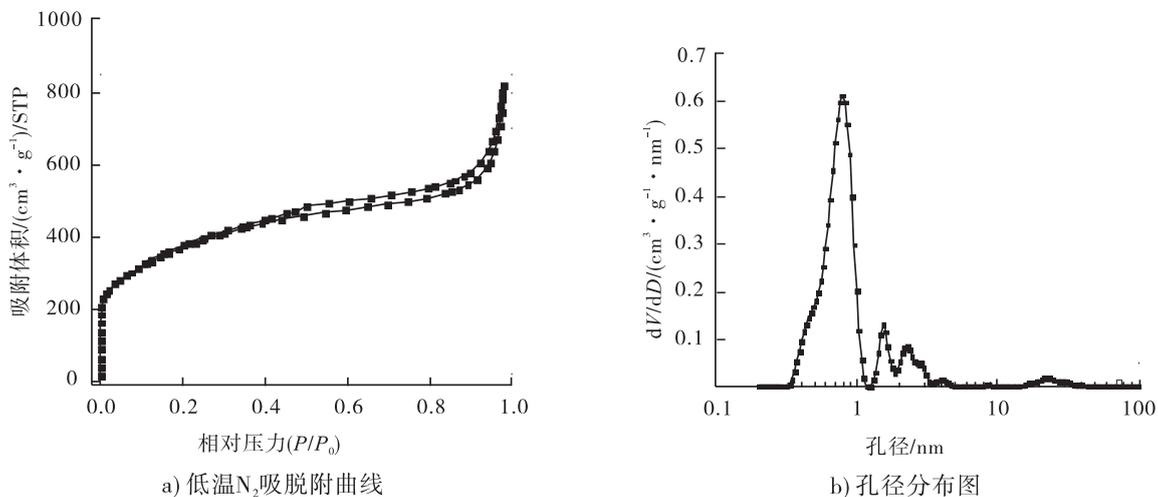


图3 石墨烯/活性炭复合材料的低温 N₂ 吸脱附曲线与孔径分布图

Fig.3 Low temperature N₂ adsorption isotherms and pore size distributions of the graphene/activated carbon composites

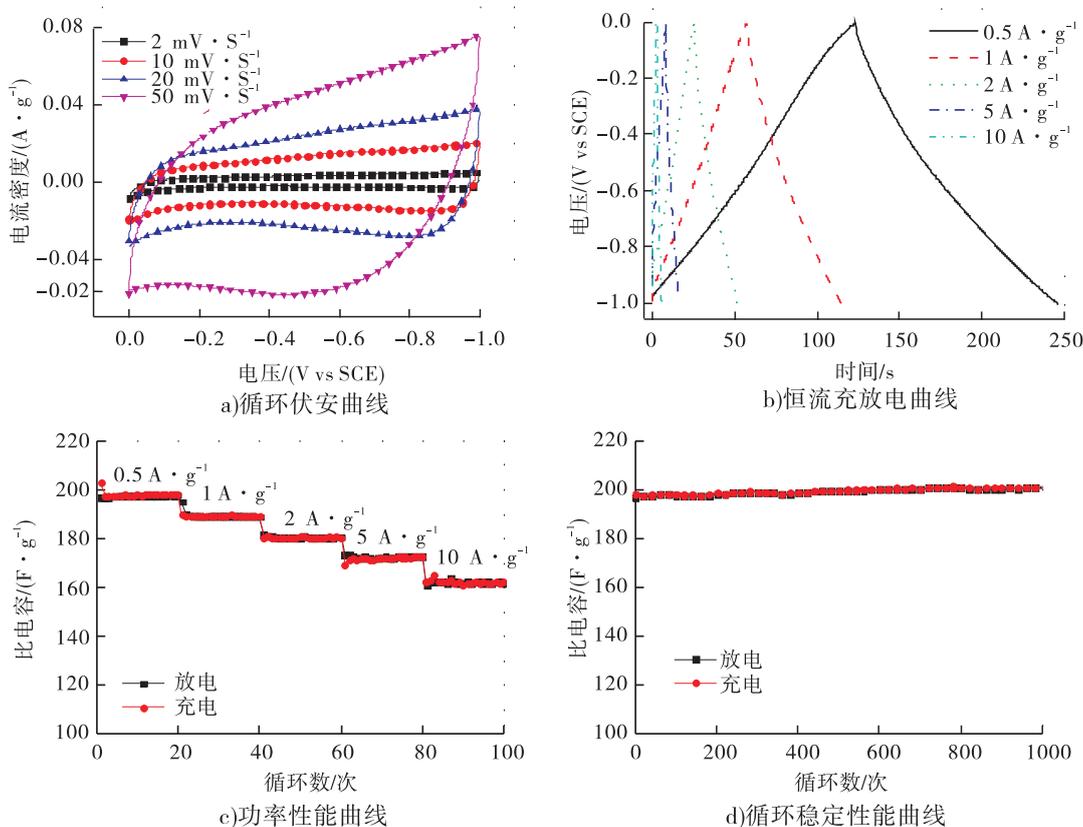


图4 石墨烯/活性炭复合材料的循环伏安曲线、恒流充放电曲线、功率性能曲线和循环稳定性能曲线

Fig.4 CV curves, galvanostatic charge/discharge plots, rate performances and cycle stability of the graphene/activated carbon composites

由图4d)可以看出,在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度下,循环 1000 次,未见容量有衰减,电容保持率为 100%。优良的电容性能可以归因于石墨烯/活性炭复合炭材料的纳米片状的形貌、分级多孔的孔结构和高的比表面积。

3 结论

本文采用液相共混法结合后续的高温碳化和活化工艺,制备出了石墨烯/活性炭复合材料。利用 FESEM, XRD 和 N_2 吸脱附实验对该复合材料的表面形貌、物相、比表面积和孔结构进行表征,结果表明:该复合材料具有纳米片状的形貌,厚度为 30 ~ 50 nm,物相为无定型的炭材料,比表面积高达 $1230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,且具有明显的分级多孔结构。采用循环伏安和恒流充放电测试表征其电化学电容性能,结果表明:石墨烯/活性炭复合材料具有较好的电容性能,在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,比电容高达 $197 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,且具有优异的倍率性能和循环稳定性能。本文研究的石墨烯/活性炭复合材料制备工艺简单且易于实现产业化,作为超级电容器电极材料具有较好的应用潜力。

参考文献:

- [1] JIANG L, FAN Z. Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3D architectures [J]. *Nanoscale*, 2014, 6 (4):1922.
- [2] YOU B, WANG L, LI N, et al. Improving the energy storage performance of graphene through insertion of pristine CNTs and ordered mesoporous carbon coating [J]. *Chem Electro Chem*, 2014, 1(4):772.
- [3] LEE C W, YOON S B, KIM H K, et al. A two-dimensional highly ordered mesoporous carbon/graphene nanocomposite for electrochemical double layer capacitors: effects of electrical and ionic conduction pathways [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(5):2314.
- [4] HAO G P, LU A H, DONG W, et al. Sandwich-type microporous carbon nanosheets for enhanced supercapacitor performance [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(11):1421.
- [5] WANG L, SUN L, TIAN C, et al. A novel soft template strategy to fabricate mesoporous carbon/graphene composites as high-performance supercapacitor electrodes [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(22):8359.
- [6] 方华,王力臻,高可政,等.微波辐射热解膨胀法制备三维多孔石墨烯及其电容性能研究 [J]. *轻工学报*, 2017, 32(4):8.
- [7] WANG Q, YAN J, WANG Y, et al. Three-dimensional flower-like and hierarchical porous carbon materials as high-rate performance electrodes for supercapacitors [J]. *Carbon*, 2014, 67:119.