

doi:10.11951/j.issn.1005-0299.20160509

基于海藻制备超级电容器用三维多孔石墨烯

徐丽¹, 盛鹏¹, 赵广耀¹, 刘海镇¹, 刘双宇¹,
沈鲁恺², 郑超², 周旭峰², 刘兆平²

(1.先进输电技术国家重点实验室(全球能源互联网研究院),北京 102211;
2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所,浙江 宁波 315201)

摘要:以海藻作为固相碳源,利用海藻对金属离子具有吸附性能的特点,在未进行生物质材料改性的条件下,实现海藻生物质材料对催化剂金属离子的均匀吸附.本文结合原位高温金属催化和化学活化的方法制备三维多孔石墨烯,并研究了其作为超级电容器电极材料的电化学性能.通过扫描电镜、透射电镜、X射线衍射、拉曼光谱、氮气吸附等手段对三维多孔石墨烯的形貌与结构进行表征分析.研究表明,制备的三维多孔石墨烯具有片层状三维网络结构,且片层较薄,并具有较高的石墨化程度,其比表面积达到1 700 m²/g,孔径分布主要在2~10 nm.以该三维多孔石墨烯材料作为超级电容器电极材料,进行电化学性能表征,发现在较低的电压扫速下得到的比电容量为90 F/g,同时,该材料还具有较高的能量密度和功率密度.以海藻为固相碳源制备得到的三维多孔石墨烯材料在超级电容器领域具有一定的应用前景.

关键词:海藻;高温催化;三维网络;多孔石墨烯;超级电容器

中图分类号: TQ152 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-0299(2016)05-0053-05

Three dimensional porous graphene derived from alga for supercapacitors

XU Li¹, SHENG Peng¹, ZHAO Guangyao¹, LIU Haizhen¹, LIU Shuangyu¹, SHEN Lukai²,
ZHENG Chao², ZHOU Xufeng², LIU Zhaoping²

(1.State Key Laboratory of Advanced Transmission Technology(Global Energy Interconnection Research Institute, Future Science & Technology Park), Beijing 102211, China;2.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: The alga as solid carbon source, which has adsorption characteristics for metal ions, can adsorb metal ion catalyst uniformly without the conditions of biomass material modification. Three dimensional porous graphene was synthesized by combination of high temperature metallic catalysis and chemical activation using alga as the precursor. The morphology and structure of the three dimensional porous graphene was characterized with scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman and N₂ adsorption/desorption, while its capacitive properties were investigated using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The results showed that the porous graphene had three-dimensional network structure, with a relatively high graphitization degree and a high specific surface area of 1 700 m²/g. The internal pore size of porous graphene ranged from 2 to 10 nm. The supercapacitor based on the porous graphene showed good electrochemical capacitance (up to 90 F/g at 1 mV/s). In the two-electrode symmetric supercapacitor, relatively high energy densities and power densities could be achieved.

Keywords: alga; catalysis; chemical activation; porous graphene; supercapacitor

收稿日期: 2015-10-08.

基金项目: 国网公司资助项目(SGRI-WD-71-14-017).

作者简介: 徐丽(1978—),女,博士,高级工程师.

通信作者: 徐丽, E-mail: xul@sgri.sgcc.com.cn.

超级电容器是通过高比表面积电极材料与电解液的界面上的离子静电吸附/脱附实现电能的储存,具有高功率密度、可快速充放电、百万次级别长

循环寿命和安全可靠等特性^[1-2]。然而,与各种储能电池相比,超级电容器能量密度相对较低,基于活性炭的超级电容器能量密度仅 5~7 Wh/kg。超级电容器储能性能严重依赖于电极材料。活性炭电极材料导电性差、孔径分布不均、表面杂质原子丰富,不适用于大电流充放电和高工作电压。因此,开发新型高比表面积、高导电性、结构稳定的电极材料对于全面提升超级电容器性能尤为重要。

三维多孔石墨烯由于其独特的三维结构,优异的物理性质与潜在的应用迅速引起广泛的关注。因其具有高的比表面积、优异的导电性能和多孔结构等特点,已成为热门的超级电容器电极材料^[3-8]。美国德州大学奥斯汀分校 RUOFF^[9]等人对氧化石墨烯(GO)进行 KOH 活化制备了一种新型的三维多孔石墨烯,具有超高的比表面积和高电导率,其超级电容器能量密度接近于铅酸电池水平。但 GO 的制备过程产生大量废水污染,且清洗和分离过程繁琐^[10]。近年来,固相碳源越来越多地用于制备三维多孔石墨烯。固相碳源来源广泛、价格低廉、制备过程工艺简单,且实际操作过程安全系数高,有着广阔的工业前景和巨大的经济效益。黑龙江大学付宏刚^[11]等人采用廉价的生物质材料(秸秆、葡萄糖、椰子壳等)为碳源,通过碳源上的极性基团与金属离子的配位作用,利用金属催化和化学活化制备了三维多孔类石墨烯材料。目前,通常认为生物质固相碳源催化活化制备三维多孔类石墨烯的机制类似于化学气相沉积过程。前期的研究探索发现,催化剂在固相碳源上的分散与结合特性以及吸附量等严重影响产物的微观形貌^[12-13]。控制催化剂金属离子在固相碳源分子骨架上的均匀吸附是实现催化的先决条件^[12]。催化剂的吸附特性取决于固相碳源上的表面化学性质。因此,固相碳源的本征吸附特性对于最终的催化效果影响显著。海藻是一种生物质吸附剂材料,含有丰富的羧基、氨基、醛基、羟基及羰基等活性官能团,其活体和死后均对多种重金属离子具有较好的吸附能力^[14-16]。针对海藻特殊的吸附特性,本研究选择对金属 Ni²⁺ 离子具有良好吸附能力的马尾藻为固相碳源,吸附金属离子的马尾藻经高温催化、化学活化制备三维多孔类石墨烯材料。最终产物具有较高的石墨化程度、比表面积 1 700 m²/g,并具有丰富的微孔和中孔结构,表现出良好超级电容器电化学性能。该过程是一种绿色、低成本的三维多孔石墨烯制备技术,有利于推进三维多孔石墨烯电极材料在超级电容器储能领域的应用。

1 实验

1.1 三维多孔石墨烯材料的制备

马尾藻反复浸泡清洗,干燥后气流粉碎,并过 60 目筛。称取 10 g 海藻加入到 200 mL 的 0.5 M (C₂H₃O₂)₂Ni 溶液中,在室温下搅拌 8 h,过滤后烘干。与 20 g 的 KOH 均匀混合后,加入适量水等体积浸渍 12 h。烘干后的样品在水平管式炉中,氩气保护下,5 °C/min 程序升温至 850 °C 煅烧 2 h。最后,经过酸洗、水洗和干燥得到催化活化产物。

1.2 结构表征

采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜和 Tecnai F20 透射电子显微镜进行样品的表面形貌表征;采用 Bruker Inc. 的 X 射线衍射仪 (Cu K α , 0.2 mm, 40 kV) 进行物相表征,扫描速率为 10°/min;采用英国雷尼绍公司 in Via Reflex 型激光拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试;采用 ASAP-2020M 型全自动比表面积及微孔物理吸附分析仪进行比表面积和孔径分布测试。

1.3 电极片制备

将上述制备的多孔石墨烯和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照质量比 9 : 1,并以 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂混合均匀后,将活性物质浆料涂覆在泡沫镍集流体上制成电极片,120 °C 真空干燥 12 h,用 5 MPa 的压力将电极片压实。保证每个电极片的活性物质的量为 5~7 mg。

1.4 超级电容器电化学性能表征

以 Whatman 玻璃纤维膜为隔膜,离子液体 (EMIMBF₄) 为电解液,质量相等的两个电极片组装成 2032 型扣式超级电容器,静置 24 h 后进行电化学性能测试。采用 Solartron 1470E 多通道电化学工作站进行循环伏安 (CV) 和交流阻抗谱 (EIS) 测试。循环伏安测试的扫速范围为 1~200 mV/s,电压为 0~2.5 V。交流阻抗在 0.1~100 kHz 的频率范围内测试,施加振幅为 10 mV 的交流信号。

2 结果与讨论

2.1 三维多孔石墨烯的结构与形貌表征分析

图 1 为实验制备的三维多孔石墨烯的 SEM 和 TEM 图,可以看出,所制得产物具有片层状三维网络结构,每一片层包含数层石墨烯,它们互相交联形成具有亚微米大孔结构的三维网络结构。这些大孔提供了离子快速迁移通道。TEM 图进一步证实了石墨烯的片状结构,其厚度小于 10 nm,石墨化程度较高。在石墨烯片层上能清晰观察到

大量的纳米孔洞,说明化学活化是制备多孔石墨烯的一种有效手段,这些刻蚀形成的孔是实现高容量储能的关键。

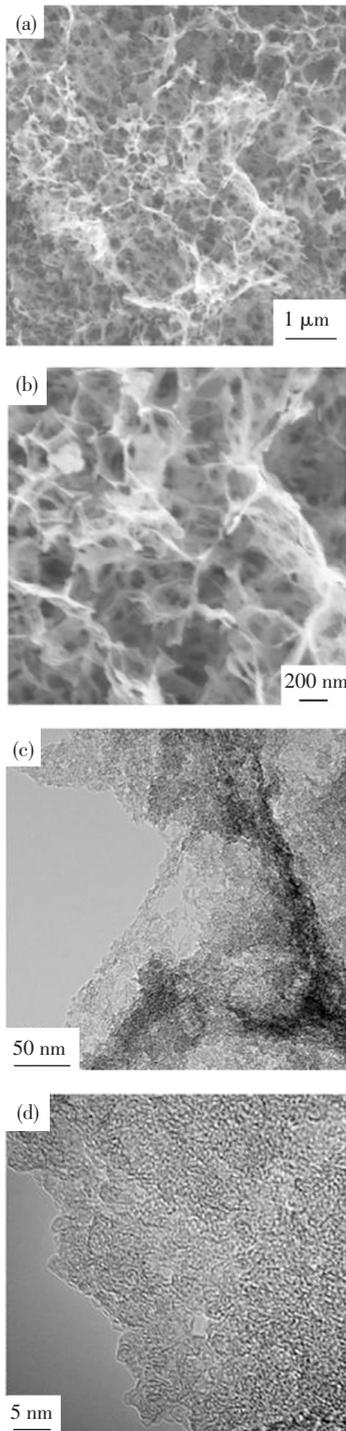


图 1 三维多孔石墨烯的电镜表征结果

Fig.1 (a)、(b)SEM and (c)、(d)TEM images of three dimensional porous graphene

图 2 为三维多孔石墨烯 XRD 谱图。从图 2 可以明显地看到,在 26° 左右出现一个较强的衍射峰,它对应的是石墨的特征峰(002)峰,说明产物具有较高的石墨化程度。XRD 谱图中 44.5° 、 51.8° 和 76.4° 对应的是单质 Ni 的(111)、(200)、(220)

衍射峰,说明样品中有部分 Ni 催化剂的残存。这主要是因为催化产物中有碳镍颗粒存在,酸处理难以完全有效地去除金属催化剂。

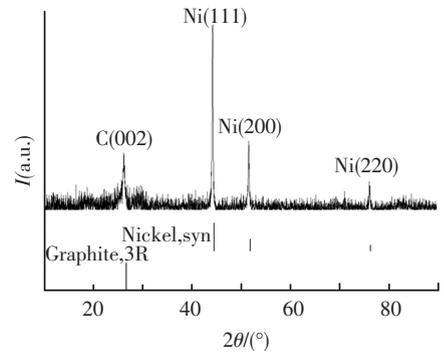


图 2 多孔石墨烯的 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of porous graphene

三维多孔石墨烯的拉曼光谱图如图 3 所示。在 1348 、 1579 和 2696 cm^{-1} 处出现 3 个特征拉曼峰,分别对应于 D 峰、G 峰和 2D 峰。G 峰主要来源于石墨层内部 sp^2 杂化 C 的协同面内振动,反应石墨化程度,D 峰主要来源于石墨烯的缺陷和边界。谱图中 G 峰强度明显高于 D 峰,D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)为 0.67,表明产物具有较高的石墨化程度,这与 XRD 的表征结果是一致的。这些结果表明海藻是一种良好的生物固相碳源,直接吸附金属催化剂后,通过催化活化能制备石墨化程度较高的三维多孔石墨烯材料。

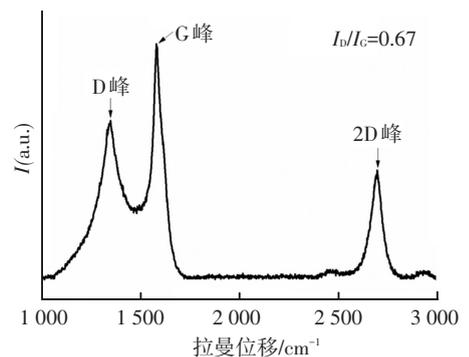


图 3 多孔石墨烯的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectrum of porous graphene

图 4 为三维多孔石墨烯的 N_2 吸附/脱附等温曲线和孔径分布图。氮气吸附曲线和脱附曲线并不完全重合,在相对压力(P/P_0) $0.4\sim 0.7$ 的区间内能观测到滞后环,表明样品中有部分中孔的存在。其 BET 比表面积达到 $1700\text{ m}^2/\text{g}$,孔径分布在 $2\sim 10\text{ nm}$,这与高分辨透射电镜(图 1(d))的结果是对应的。这些孔径与电解液离子大小是匹配的。根据双电层超级电容器储能机理,高比表面积的电极材料更能发挥高的能量密度,这种三维多孔

石墨烯有望是一种良好的超级电容器电极材料。

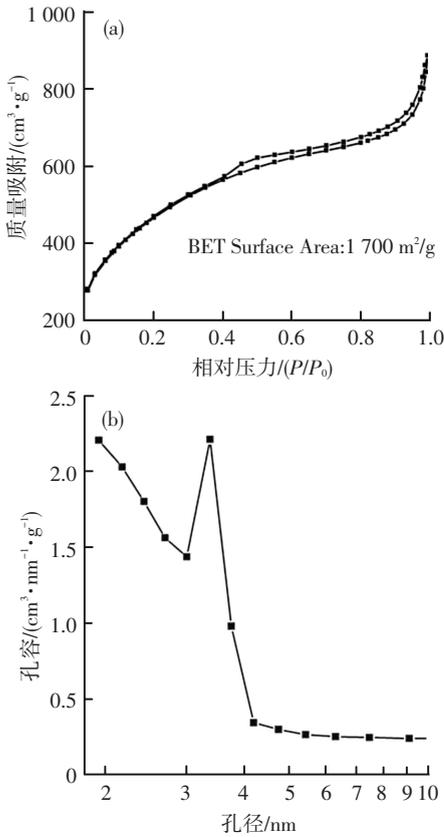


图 4 三维多孔石墨烯的氮气吸附脱附测试结果

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption images of three dimensional porous graphene: (a) nitrogen adsorption-desorption curve; (b) pore distribution of samples

2.2 三维多孔石墨烯的电化学性能表征分析

为了评估三维多孔石墨烯在超级电容器中应用的可行性,本文选择双电极扣式超级电容器作为评价手段.相较于三电极体系,扣式超级电容器更接近于实际应用.图 5(a)为三维多孔石墨烯电极在 0~2.5 V 电压范围内,不同扫速下的循环伏安曲线.在低扫速下(0~50 mV/s),CV 曲线呈现近矩形结构,表现出良好的电容性能,这主要是因为电极材料具有较高的比表面积和较好的孔径分布,电极材料主要通过双电层静电储能.在高扫速下, CV 曲线偏离矩形结构,这主要是因为在高电流充放电条件下,离子扩散受限所致.图 5(b)是三维多孔石墨烯电极的比容量随扫速的变化曲线.在 1 mV/s 的扫描速度下比容量达到 90 F/g,随着扫速的增大,比容量开始减小,后趋于平缓,这主要是在大扫速下,电极材料比表面的利用率有所降低.图 5(c)为不同电流密度条件下的充放电曲线,当电流密度为 0.1 A/g 时,比容量达到 57 F/g,随着电流密度增大,比容量减小.

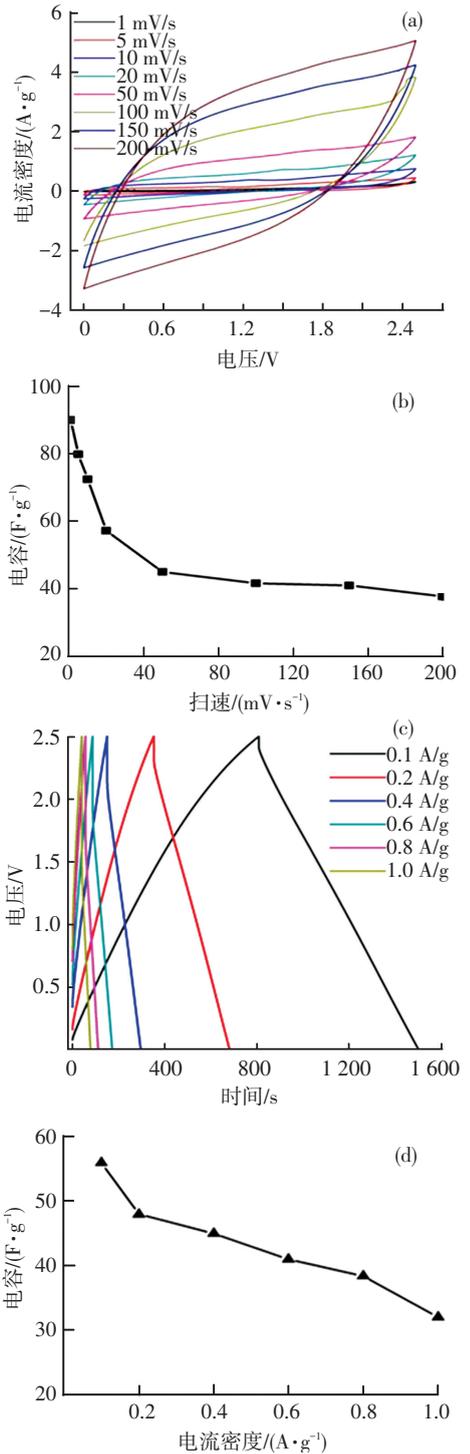


图 5 三维多孔石墨烯的电化学性能测试结果

Fig.5 Electrochemical performances of three dimensional porous graphene: (a) cyclic voltammetry curve;(b) specific capacitance varying curve versus scanning velocity;(c) discharge and charge curves at different current densities with 3D porous graphene as electrodes;(d) specific capacitance varying curve versus current density

图 6(a)为三维多孔石墨烯电极的交流阻抗阻谱,可以看出,交流阻抗谱由高频区的半圆和低频区的斜线组成.其中,半圆主要是由接触电阻引起的(集流体与活性物质以及活性物质颗粒间的

接触电阻)^[17],低频区的斜线主要与离子的扩散有关,当斜线越接近于垂线时,离子的扩散速率越大.此外,可以明显地观察到三维多孔石墨烯电极的等效串联内阻(x 轴截距)为 $2.2\ \Omega$,在离子液体电解液中等效内阻较低.经过等效电路拟合可知,接触电阻与溶液内阻为 $2.15\ \Omega$,传质内阻为 $0.12\ \Omega$,说明多孔石墨烯材料的导电性较好.图6(b)为三维多孔石墨烯电极的能量密度-功率密度关系曲线,超级电容器的能量密度 E 和功率密度 P 可以根据下式计算:

$$E = 1/2CU^2, \quad (1)$$

$$P = E/t_{\text{discharge}}. \quad (2)$$

从图6(b)可以看出,多孔石墨烯的最大能量密度为 $19.5\ \text{Wh/kg}$,此时对应的功率密度为 $28\ \text{W/kg}$.

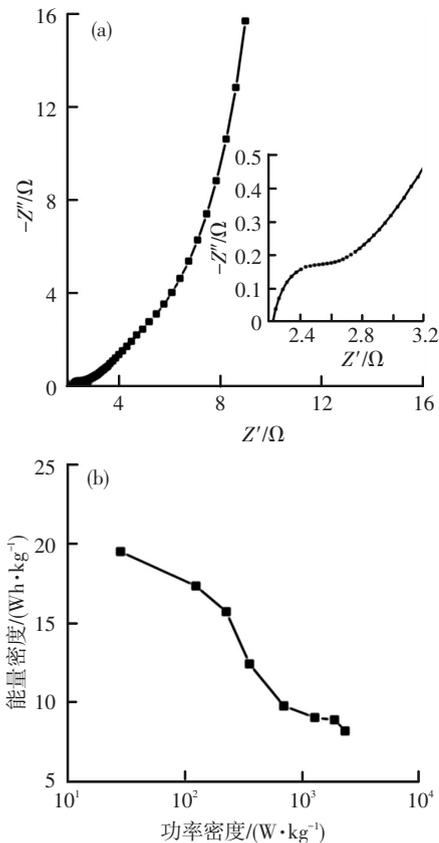


图6 三维多孔石墨烯的电化学性能表征图

Fig.6 Electrochemical performances of three dimensional porous graphene: (a) AC impedance spectroscopy; (b) energy density-power density curve

3 结论

采用以生物质材料海藻作为固相碳源, KOH作为活化剂,通过高温催化和化学活化制备了三维多孔石墨烯.多孔石墨烯具有片层状三维网络结构,且片层较薄,其比表面积达到 $1\ 700\ \text{m}^2/\text{g}$,具有丰富的孔道结构,并表现出良好的电容特性,

在 $1\ \text{mV/s}$ 的扫速下比电容能达到 $90\ \text{F/g}$.同时,三维多孔石墨烯电极材料具有良好的导电性,在离子液体电解液中等效内阻较低.它的最大能量密度为 $19.5\ \text{Wh/kg}$,对应的功率密度为 $28\ \text{W/kg}$.

参考文献:

- [1] ZHANG L L, ZHAO X. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [2] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitor[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [3] LEE C G, WEI X D, KYSSAR J W. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321: 385-388.
- [4] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8: 902.
- [5] PUMERA M. Electrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage[J]. The Chemical Record, 2009, 9(4): 211-223.
- [6] 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
- [7] WANG Z L, XU D, XU J J. Graphene oxide gel-derived, free-standing, hierarchically porous carbon for high-capacity and high-rate rechargeable Li-O₂ batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(17): 3699-3705.
- [8] BI H, CHEN I-WEI, LIN T Q, et al. A new tubular graphene form of a tetrahedrally connected cellular structure[J]. Advanced Materials, 2015, 27: 5943-5949. DOI: 10.1002/adma.201502682.
- [9] ZHU Y, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. Science, 2011, 332: 1537 - 1541.
- [10] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [11] LEI W, GUANG M, CHUNGUI T, et al. Porous graphitic carbon nanosheets derived from cornstalk biomass for advanced supercapacitors[J]. Chem Sus Chem, 2013, 6: 880-889.
- [12] LEE J S, Kim S I, YOON J C, et al. Chemical vapor deposition of mesoporous graphene nanoballs for supercapacitor[J]. ACS Nano, 2013, 7(7): 6047-55.
- [13] LIU S, ZHAO S, YAO Y, et al. Crystalline hybrid carbon synthesized by catalytic carbonization of biomass and in-situ growth of carbon nanofibers[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014 30(5): 466-72.
- [14] 曾呈奎, 夏邦美. 中国海藻分类研究现状及发展趋势[J]. 海洋科学, 1992, 3: 10-11.
- [15] 丁兰平, 黄冰心. 中国大型海藻的研究现状及其存在的问题[J]. 生物多样性, 2011, 19(6): 798-804.
- [16] 张永亮, 张浩江, 谢水波. 藻类吸附重金属的研究进展[J]. 铀矿冶, 2009, 28(1): 31-37.
- [17] PORTET C, TABERNA P L, SIMON P, et al. Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49, 905-912.

(编辑 吕雪梅)