

浓硫酸脱水还原制备石墨烯及其电容性能

罗 民* 丁肖怡 窦元运 赵 亮 梁 斌 梁 军

(宁夏大学化学化工学院, 银川 750021)

摘要: 利用浓硫酸的脱水性能,在低温下快速处理氧化石墨烯得到硫酸脱水还原石墨烯材料。研究了不同处理方法对材料结构和电容性能的影响。结果表明:一步浓硫酸脱水法对氧化石墨烯的还原效果和水合肼相当;经过稀硫酸开环预处理后,浓硫酸(70 °C, 30 min)对氧化石墨烯表面含氧官能团的脱除效果更加明显。两步硫酸脱水还原法得到样品的还原程度更高,堆积层数少;形成的石墨微晶区域的数量多,尺寸小。电容测试结果表明,对比于传统的水合肼还原法,浓硫酸脱水法得到的石墨烯材料有更好的电化学性能;两步浓硫酸脱水法得到石墨烯电极材料的比电容为 $321.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,经 1000 次循环伏安测试后,电容保持率为 89.7%。

关键词: 多层石墨烯; 浓硫酸; 脱水还原; 开环反应; 电化学性能

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)01-0054-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.029

Influence of the Sulfuric Acid Dehydration Process on the Performance of Graphene-based Supercapacitors

LUO Min* DING Xiao-Yi DOU Yuan-Yun ZHAO Liang LIANG Bin LIANG Jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The multilayer dehydrated reduced graphenes oxide (DRGO) were prepared by a simple and fast treatment of graphene oxide(GO) with sulfuric acid and were used as electrode materials for supercapacitor. A reduction process was devised through a two-step reduction of graphene oxide: first in aqueous sulfuric acid and then in concentrated sulfuric acid at 70 °C, 30 min. The results showed that the type, amount of oxygen functionalities and newly formed sp^2 domains were different for one-pot and two-step reduction of graphene oxide. The high reduction degree DRGO electrode with less restacked layers and smaller size sp^2 domains exhibits a high specific capacitance of $321.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, and an excellent cycling stability along with 89.7% specific capacitance retained after 1 000 cycle tests. This facile and low cost method makes the DRGO a potential candidate in applications of electrochemical capacitors.

Key words: multilayer graphene; concentrated sulfuric acid; dehydration; ring-opening reaction; supercapacitor

超级电容器(Supercapacitor)是一种介于普通电容器和电池之间的新型储能装置,具有使用温度范围宽(-20~60 °C)、充电时间短、输出功率高、无污染和寿命长等优点^[1]。超级电容器的电能储存机理包

括双电层电容和赝电容,前者将电荷存储在电极和电解液界面处的双电层中,形成双电层型电化学电容器;后者是利用发生在电极表面的快速法拉第反应来存储电荷^[2-4]。

收稿日期:2014-06-14。收修改稿日期:2014-09-10。

国家自然科学基金(No.21361020);宁夏自然科学基金资助项目(No.NZ12156);中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室开放课题基金(No.09-13);宁夏大学提升综合实力建设项目(No.8016-18)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: martinluomin@163.com; 会员登记号: E410500248M。

碳材料因其大的比表面积、良好的导电性、电解液中较好的稳定性和低廉的价格等成为电极材料的研究重点。超级电容器碳电极材料包括活性炭、碳纤维、炭气凝胶、碳纳米管、介孔碳、碳化物骨架碳等不同结构和种类的碳材料^[5-6]。石墨烯在制备成本低、比表面积大、电导率高等方面明显优于现有的碳电极材料,因此石墨烯被认为是最有前途的电极材料^[7-9]。

氧化还原法是目前最常用的低成本、批量制备石墨烯的有效方法^[10]。由于氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)中含有多种含氧官能团,氧化石墨烯还原后形成的石墨烯微晶能形成双电层电容,而残留在石墨烯表面或边缘处的含氧官能团能通过快速法拉第反应产生赝电容,有效提高超级电容器的能量密度。目前主要使用的还原方法包括化学还原法^[11],热解还原法^[12]和电化学还原法^[13-14]。不同还原制备方法残留含氧官能团的种类、数量和新生成石墨微区的数量和大小都有所不同,从而使其电容性能有所差异。Ruoff 等^[11]用水合肼还原制备石墨烯的比电容为 $135 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。热解还原石墨烯在离子液体中的比电容达到 $117 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[12]。而电化学还原石墨烯的比电容在 $128 \sim 246 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[13,15]。

众所周知,浓硫酸具有很强的脱水性,能够按照水的氢氧原子组成比脱去有机物中的氢氧元素。硫酸脱水还原法是近年来发展的一种简单,有效和环境友好的制备石墨烯的方法^[16-17]。Ajayan 等^[17]首先提出了三步法彻底还原氧化石墨烯,首先通过 NaBH_4 脱氧还原,然后用浓硫酸脱水(180°C , 12 h),最后用高温热处理还原得到高质量的石墨烯。本文利用了一步浓硫酸脱水还原法和两步硫酸脱水还原法(预先采用稀硫酸对氧化石墨烯开环处理,然后再在浓硫酸中进行脱水处理)在低温快速制备了石墨烯材料,采用 XRD、FTIR、Raman、XPS 对得到的样品进行了材料表征。将合成的石墨烯材料用作超级电容器的电极材料,研究了材料结构和电容性能的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

鳞片石墨,分析纯,天津大茂试剂有限公司;高锰酸钾,浓硫酸(98%),双氧水,硝酸钠,均为市售分析纯,国药集团北京化学试剂有限公司;实验中均采用二次去离子水。FTIR 测试采用日本岛津公司的傅里叶变换红外光谱,XRD 测试采用日本理学公司的 D/MAX2200PC X 射线衍射仪,XPS 测试采用美国

VG ESCA LAB MK2 型 X 射线光电子能谱仪,拉曼光谱(Raman)测试采用英国 Renishaw 公司的 RM2000 拉曼光谱仪。

1.2 水合肼还原氧化石墨烯(rGO)的制备

参照文献^[18]的方法来制备氧化石墨烯(GO)备用。取 100 mg 氧化石墨烯加入到 100 mL 去离子水中,超声至氧化石墨烯完全溶解。然后加入 1 mL 浓度为 70%的水合肼, 100°C 回流反应 24 h 。反应结束后产物用蒸馏水、甲醇多次离心洗涤,真空干燥后即得石墨烯,标记为 rGO(reduction Graphene Oxide)。

1.3 浓硫酸脱水还原氧化石墨烯(rGO-D、rGO-ROD)的制备

一步法脱水还原制备石墨烯:将 100 mg 氧化石墨烯粉体直接加入到 100 mL 浓硫酸中, 70°C 下充分搅拌反应 30 min 。冷却后产物用蒸馏水洗涤过滤,然后真空干燥得到硫酸脱水还原氧化石墨烯,标记为 rGO-D (Dehydrated reduction Graphene Oxide)。

两步法脱水还原制备石墨烯:采用稀硫酸对氧化石墨烯进行开环处理,然后再进行浓硫酸脱水处理。取 100 mg 氧化石墨烯加入到 100 mL 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸溶液中,超声 1 h 后室温下继续搅拌 24 h 进行开环反应,然后离心洗涤至中性,冷冻干燥后既得开环后的氧化石墨烯,标记为 GO-ROR(Graphene Oxide with Ring Open Reaction)。将开环后的氧化石墨烯粉体加入到浓硫酸中, 70°C 下充分搅拌反应 30 min 。冷却后产物用蒸馏水洗涤过滤,然后真空干燥得到硫酸脱水还原氧化石墨烯,标记为 rGO-ROD(Dehydrated reduction Graphene Oxide with Ring Open Reaction)。

1.4 电化学性能测试

材料的电容性能在 CHI660D 电化学工作站上由三电极体系进行测试。使用循环伏安法(CV),恒流充放电(GCD)等检测技术评价了其电化学性能。在电容性能测试中,参比电极为 Ag/AgCl 电极,对电极为铂丝电极,电解液采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液。工作电极的制备方法:以 PVDF 为交联剂,乙炔黑为导电剂,称取一定质量的电极材料,电极材料:PVDF:乙炔黑=8:1:1;以乙醇为溶剂,充分研磨制成电极材料浆料,然后均匀涂覆在石墨碳棒电极上, 60°C 干燥 12 h 备用。循环伏安测试(CV)和恒流充放电测试(GCD)测试的电位窗口为 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl),扫描速度设置为 $10 \sim 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;采用循环伏安测试结果计算电极材料的比电容 C_{spec} ,材料的比电容可用公式

(1)计算:

$$C_{\text{spec}} = \frac{1}{mv(V_b - V_a)} \times \int_{V_a}^{V_b} i dV \quad (1)$$

式中 C_{spec} 为比电容; i 为测试过程中的瞬时电流; V_b 、 V_a 分别为循环伏安测试中的高、低电位; m 为电极材料的质量; v 为循环伏安扫描速度。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

傅里叶转换红外光谱(FTIR)可以用来评价还原前后含氧官能团的变化。图 1 为石墨、GO、GO-ROR、rGO、rGO-D、rGO-ROD 的 FTIR 图。从图 1(a)中可以看出,原料石墨粉几乎没有明显的红外吸收,说明其杂质较少,纯度较高。图 1(b)是石墨经氧化剥离后得到的氧化石墨烯的红外光谱,在 1 730、1 355、1 224 和 1 053 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰,分别归属于羧酸($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)或羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动吸收峰、羧酸中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰、环氧基($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)和醇的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰^[19]; 3 400 cm^{-1} 左右较宽且强的吸收峰,归因于 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动;而在 1 624 cm^{-1} 左右出现的吸收峰是 GO 中吸附水分子引起羟基($-\text{OH}$)的弯曲振动峰的和石墨分子骨架($\text{C}=\text{C}$)振动峰^[20]。氧化石墨烯经稀硫酸开环处理后,对应于环氧基 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的 1 224 cm^{-1} 处的吸收峰($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$)基本消失,而羟基($\text{C}-\text{OH}$)在 1 400 cm^{-1} 的吸收峰($\nu_{\text{C}-\text{OH}}$)明显锐化增强,并且在 2 900~3 500 cm^{-1} 之间 $\text{O}-\text{H}$ 键的吸收峰有所增强,这些都说明环氧基发生了开环反应(图 1(c))。经水合肼还原后,氧化石墨烯表面的含氧官能团大部分被

脱除(图 1(d))。经过浓硫酸直接脱水还原后,在 1 350、1 082 cm^{-1} 左右仍然存在 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰,1 600 cm^{-1} 处的吸收峰显著增强(图 1(e)),这是由于还原后恢复了石墨烯的共轭电子结构。经开环、脱水两步法制备的 rGO-ROD 样品,仅在 1 640 cm^{-1} 处存在对应碳碳双键的吸收峰(图 1(f)),大部分的含氧官能团的吸收峰减弱或消失,说明预开环反应确实能有效地提高硫酸脱水石墨烯的还原程度。

2.2 XRD 分析

石墨烯片层的间距是评价 GO 还原程度的另一个重要指标,利用 XRD 对石墨烯的微结构进行了表征。图 2 为不同方法制备的石墨烯材料的 XRD 谱图。石墨的(002)衍射峰在 26.2°处(图 2(a)),对应层间距为 0.334 nm;经氧化后 GO 的(002)衍射峰在 11.0°处(图 2(b)),这是由于在石墨烯的面内和边缘处引入各种含氧官能团,导致其面间距增加到 0.782 nm。经稀硫酸开环后,氧化石墨烯的(002)衍射峰移至 11.86°,并在 21.95°出现石墨的(002)衍射峰(图 2(c)),由此可见,稀硫酸处理促使氧化石墨烯表面的部分环氧官能团发生了开环反应,减小了层间距,对氧化石墨烯起到了还原预处理的目的。经过水合肼还原后,GO 的(002)衍射峰消失,石墨的(002)衍射峰出现,rGO 和 rGO-D 的衍射峰均在 22.6°左右(图 2(d),(e)),表明这两种还原方法对含氧官能团的脱除程度相当。其中 rGO-D 的衍射峰更宽,说明 rGO-D 中多层石墨烯形成了更加无序的堆积取向。rGO-ROD 样品在 26.2°出现了宽化的石墨衍射峰(图 2(f)),说明先开环处理,再经过浓硫酸脱水得到的 rGO-ROD 还

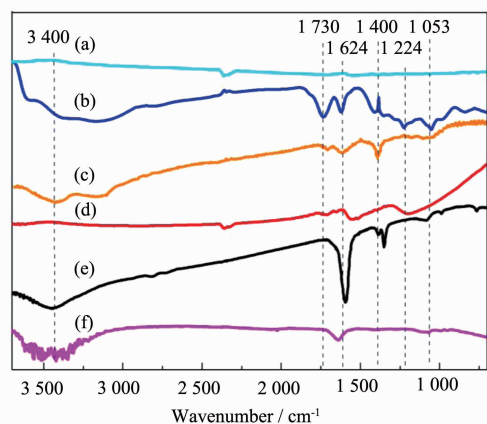


图 1 石墨 (a)、GO(b)、GO-ROR (c)、rGO (d)、rGO-D(e)、rGO-ROD(f)的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of Graphite (a), GO (b), GO-ROR (c), rGO (d), rGO-D (e), rGO-ROD (f)

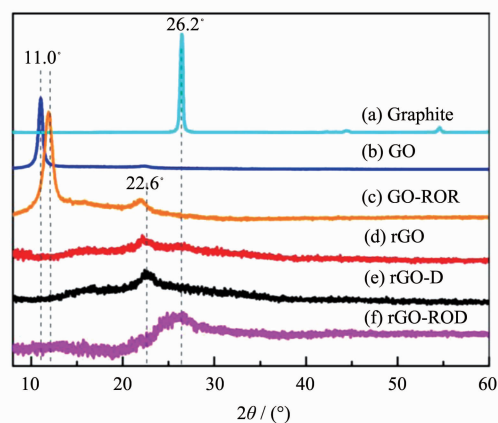


图 2 Graphite (a)、GO (b)、GO-ROR (c)、rGO (d)、rGO-D (e)、rGO-ROD (f)的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Graphite (a), GO (b), GO-ROR (c), rGO (d), rGO-D (e), rGO-ROD (f)

原程度更为彻底。

2.3 XPS 分析

为了比较水合肼还原法、浓硫酸脱水法和先开环再浓硫酸脱水这 3 种方法对氧化石墨烯表面不同含氧官能团的脱除程度,使用 XPS 对样品进行了定性和定量分析。图 3 是氧化石墨烯(GO)和不同方法制备石墨烯的 XPS(C1s)的分峰拟合谱图,而表 1 是由此计算出来的各种类型含氧官能团的原子百分含量和碳氧比值。GO 的 n_C/n_O 为 2.65,其中 C=C(284.5 eV)含量为 36.0%,含氧官能团中以羟基和环氧基(C-O/C-O-C, 286.2 eV)含量最多,占 43.2%,酮羰基(C=O, 287.6 eV)和羧基(O-C=O, 289.0 eV)的含量分别为 14.7%和 6.1%,说明 GO 中主要以面内的羟基和环氧基为主,边缘有少量的羰基和羧基^[21]。经过不同还原方法处理后,rGO 中含氧官能团的分峰强度明显减小,而碳碳双键的峰强度相对增加,碳氧比增加。对比图 3(b)和 3(c)可知,直接浓硫酸脱水得到的样品(rGO-D)中的 C=C 含量和 n_C/n_O (71.9%, 14.5)与水合肼还原得到样品(rGO)(73.7%, 15)相当,说明浓硫酸对氧化石墨烯中含氧官能团的脱除效果和水合肼相当;但是 rGO-D 中羟基和环氧基(C-O/C-O-C)的含量(20.7%)明显多于 rGO 中羟基和环氧基的含量

(15.1%),结合红外谱图可知,浓硫酸脱水法对氧化石墨烯中环氧基的脱除效果不明显。图 3(d)是经预开环处理,然后硫酸脱水处理得到的样品(rGO-ROD)的 C1s 谱图,由表 1 可知,rGO-ROD 的碳氧比增加到 18.12,而 C-O/C-O-C 的含量大幅降低到 5.3%,说明经过开环处理后,氧化石墨烯中的环氧基转换成容易脱除的羟基,再经过浓硫酸脱水处理,对氧化石墨烯上的含氧官能团的脱除效果就更加彻底。

2.4 Raman 分析

进一步通过 Raman 光谱研究了氧化石墨烯(GO)还原过程中的结构变化。从图 4(a)中可以看出,GO 的 Raman 光谱在 1 336、1 583 cm^{-1} 分别对应 D、G 模。D 模和 G 模分别代表由无序结构(sp^3 结构)诱发的拉曼峰和有序石墨(sp^2 结构)的特征峰。氧化石墨烯中由无序碳产生的 D 峰和石墨碳产生的 G 峰发生了部分重叠,这是由于石墨氧化破坏了其对称性,导致出现一个增强的 D 谱带。一般来说,G 峰频率随层数减少而向高波数位移。经过不同方法还原后,D 峰和 G 峰已经明显分开,G 峰逐渐向高波数偏移,而 D 峰的变化相对较小。考查几种材料的 2D 峰,发现只有两步硫酸还原法制备的 rGO-ROD 样品在 2 670 cm^{-1} 处存在 2D 峰,说明经过还原后,GO

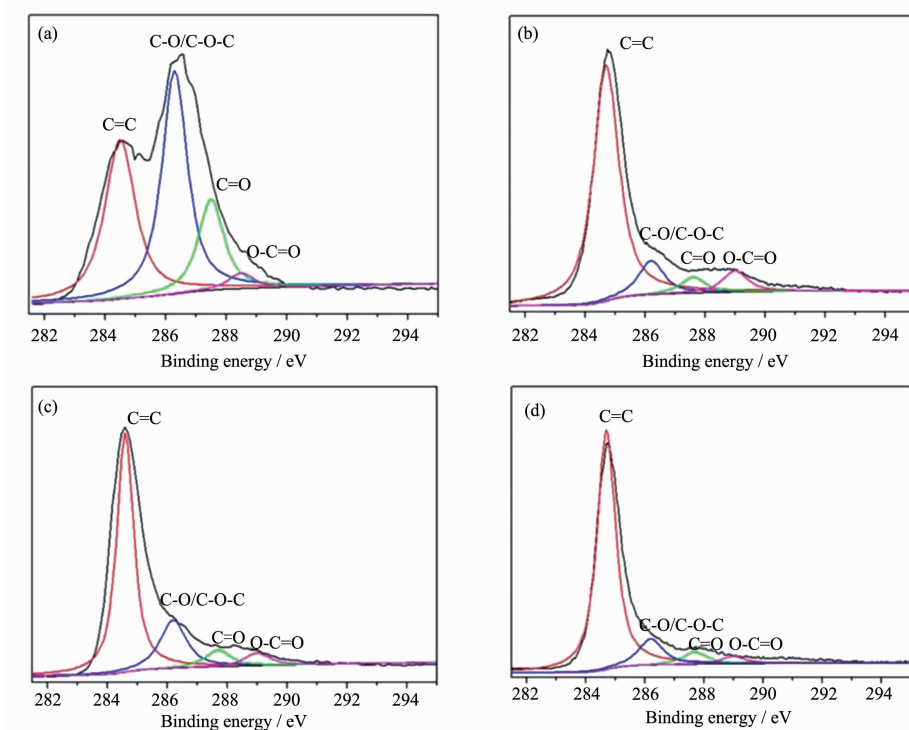


图 3 GO (a)、rGO (b)、rGO-D (c)、rGO-ROD (d)的 C1s XPS 谱图

Fig.3 C1s XPS spectra of GO (a), rGO (b), rGO-D (c), rGO-ROD (d)

表 1 GO、rGO、rGO-D、rGO-ROD 的 C1s XPS 定量分析数据
Table 1 Fitting result of C1s XPS spectra of GO, rGO, rGO-D, rGO-ROD

Sample	O-C=O		C=O		C-O/C-O-C		C=C		n_c/n_o
	E_B / eV	at%	E_B / eV	at%	E_B / eV	at%	E_B / eV	at%	
GO	289.0	6.1	287.6	14.7	286.2	43.2	284.5	36.0	2.65
rGO	289.1	5.9	287.8	5.2	286.3	15.1	284.6	73.7	15.00
rGO-D	289.0	3.4	287.7	4.9	286.4	20.7	284.6	71.9	14.50
rGO-ROD	289.1	3.5	287.8	3.2	286.3	5.6	284.6	87.7	18.12

中无序碳恢复了部分 sp^2 结构,得到了多层石墨烯材料。

对于 Raman 光谱强度,D 模与 G 模相对强度 (I_D/I_G)与样品中石墨微晶尺寸大小(L_a)有关,D 峰和 G 峰的强度比服从如下的关系: $I_D/I_G \propto L_a^{-1}$,所以可以从 D 模与 G 模的积分强度 I_D 和 I_G 的比值来判断还原后石墨微晶的大小和数量^[22]。对比还原前后的 D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G),可以发现与氧化石墨烯的拉曼光谱($I_D/I_G=1.65$)相比,经过不同方法还原后,样品的 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 都有所增加,rGO、rGO-D、rGO-ROD 的 I_D/I_G 分别为 1.88、2.18 和 2.43。这与 Ruoff 等^[1]报道的用水合肼还原氧化石墨烯的结果相一致。造成这种结果的原因是由于还原导致石墨烯表面缺陷增多,引入拓扑无序结构。GO 经过开环反应和浓硫酸脱水处理后,石墨烯片层上的碳键发生的断裂,重排更加彻底,新生成的石墨微晶区域的相对尺寸 L_a 减小,最终导致氧化产生的无序碳被还原后形成了更多、更小的石墨微晶区域^[23]。

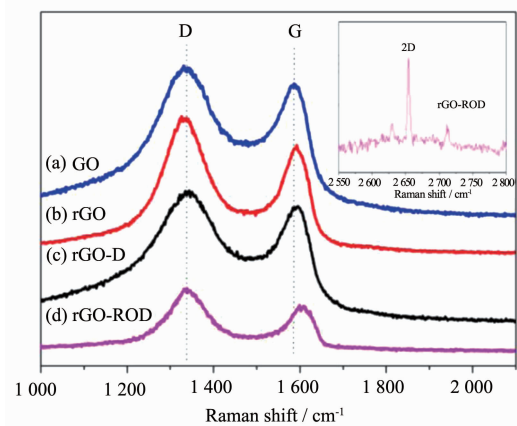
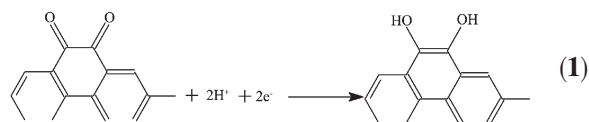


图 4 GO (a)、rGO (b)、rGO-D (c)、rGO-ROD(d)的 Raman 谱图,右上插图 rGO-ROD 样品的 2D 谱带

Fig.4 Raman spectra of GO (a), rGO (b), rGO-D (c), rGO-ROD (d) Upper right inset: 2D Raman spectra for rGO-ROD

2.5 电化学性能分析

电极材料的结构和电容性能的关系一直是人们研究的重点^[24]。本文对比研究了不同的还原方法制备石墨烯电极材料的电容性能。图 5(a)是不同还原方法制备石墨烯的循环伏安曲线。经水合肼还原得到的石墨烯呈现出近乎矩形的循环伏安图,说明主要是以双电层电容为主。经过浓硫酸脱水制备的 rGO-D 和 rGO-ROD 材料表现出更强的电流响应,并且在 0.5 V 左右出现了一对明显的氧化还原峰,说明还原后石墨烯电极材料的电阻更小,不仅产生双电层电容,而且产生法拉第电容,进一步增加了材料的比电容。一般来说,这些赝电容的产生是由于电解质阴阳离子的吸附脱附或表面含氧官能团的氧化还原所致。碳电极在酸性电解质中通常会产生赝电容,这是由于经硫酸脱水还原后在石墨烯边缘处仍残留酮羰基,这种醌式结构经氧化还原反应(1)产生赝电容^[23,25]。



rGO、rGO-D、rGO-ROD 的比电容(C_{spec})分别为: 140.2、281.8、321.8 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。水合肼还原制备的 rGO 的电容和文献中相当^[26],只经过一步浓硫酸脱水制备的 rGO-D 的电容远大于传统水合肼还原制备的 rGO;说明,简单快速的浓硫酸脱水就可以得到电容性能优异的材料。而经过预先开环反应,再进行浓硫酸脱水得到的 rGO-ROD 材料的电容进一步提高。经过浓硫酸一步脱水处理后,rGO-D 仍然残留一定量的含氧官能团,新形成的石墨微区较少,因此其比电容还较小;预开环后得到的 rGO-ROD 的还原更彻底,新生成的石墨微晶结构增加,从而形成了数量更多、面积更小的石墨微晶区域,能够更有效的捕获电解质离子形成双电层电容。

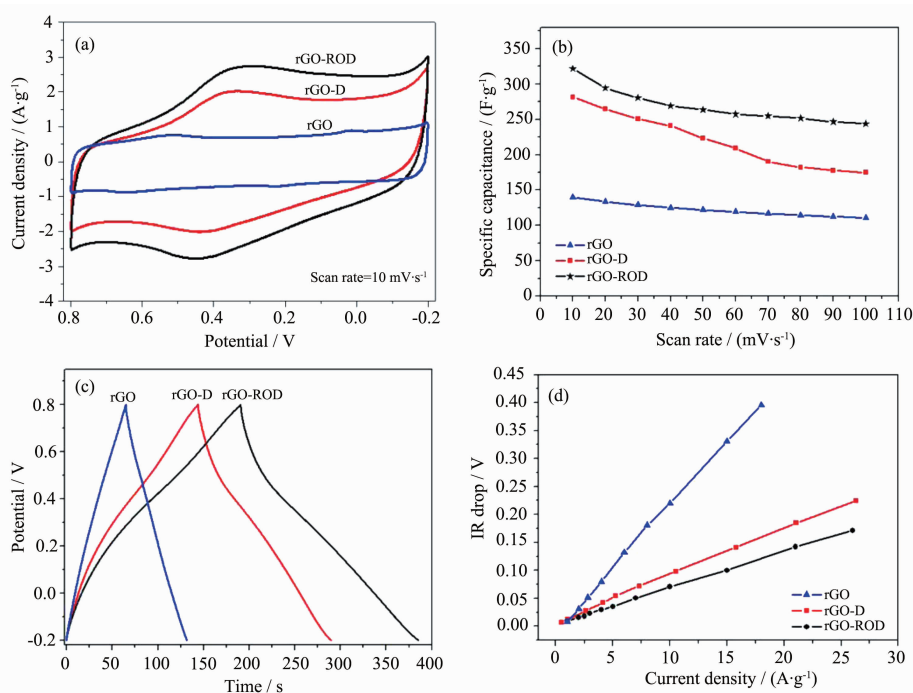


图 5 不同方法制备的 rGO、rGO-D、rGO-ROD 石墨烯材料的(a)循环伏安曲线,(b)电容和扫描速率的关系图,(c)恒流充放电曲线,(d) IR drop 和充放电电流密度的变化关系图

Fig.5 Electrochemical properties of various electrode materials measured using a three-electrode in 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte: (a) Cyclic voltammetry curves, (b) polts of specific capacitance versus scan rate, (c) Glavanostatic charge/discharge curves, (d) variation of IR drop with discharge current density for rGO, rGO-D, rGO-ROD electrode

图 5(b)是比电容随扫速的变化关系图,对比可知,传统水合肼还原方法制备的 rGO 材料的电容随扫速增加稳定性较好,100 mV·s⁻¹ 扫速时的比电容值保持了 10 mV·s⁻¹ 扫速下的 78.9%;而一步浓硫酸脱水处理得到的 rGO-D 随扫速的增加电容下降较多,100 mV·s⁻¹ 扫速时的比电容值仅为 10 mV·s⁻¹ 扫速下的 62.2%;而两步硫酸脱水还原法得到的 rGO-ROD 材料的电容随扫速增加的稳定性良好,在 100 mV·s⁻¹ 扫描速率下的比电容保持率为 75.6%。分析原因可知,在高扫速下,不仅降低了电极材料的有效利用面积,导致双电层电容下降,而且使氧化还原反应无法及时进行,导致了赝电容的损失。

不同还原方法制备的 rGO 样品在 1 A·g⁻¹ 电流密度下的恒流充放电曲线如图 5(c)所示。在相同的电流密度下,rGO-ROD 的放电时间长于 rGO-D 和 rGO,说明其良好的电荷存储能力。电压随时间变化曲线具有明显的对称特点,呈现良好的线性关系,没有持续的平台现象,说明充放电过程比较平稳,充放电库伦效率较高,具有理想的电容行为。图 5(d)是电压降(IR drop)与充放电电流密度图。由图可知,在相

同的电流密度下,rGO 表现出最大的电压降,而硫酸脱水还原样品的电压降显著减少。通过计算电压降和电流曲线的斜率,可以得到电极材料的等效串联电阻(ESR),包括电极的电阻、离子在电极材料孔道中的扩散电阻以及电极和集流体之间的接触电阻^[27]。可以看出,两步硫酸脱水法制备的石墨烯材料具有最小的等效串联电阻,说明该材料具有良好的倍率特性,有利于能量的高速存储和释放。

图 6 是不同还原方法制备样品的比电容随循环稳定性图。从图中可知,经 1 000 次的循环充放电测试后,rGO、rGO-D 和 rGO-ROD 电极材料分别保持了其初始容量的 93.2%、53.2%和 89.7%。相比 rGO-D 样品,rGO-ROD 样品表现出良好的循环稳定性,这是由于两步硫酸脱水还原法得到 rGO-ROD 样品的还原程度更高,形成的石墨微晶区域的数量多,尺寸小。石墨微晶区域均匀分布在石墨烯的片层结构中形成导电网络结构,即有利于降低电极材料的等效串联电阻,提高法拉第反应过程的电荷传输效率,也可以更有效的捕获电解质离子形成双电层电容。

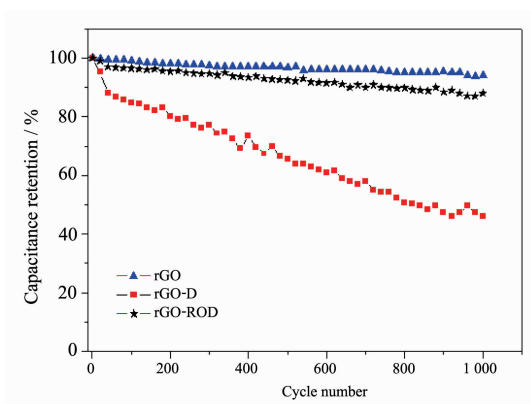


图 6 不同方法制备的 rGO, rGO-D, rGO-ROD 的循环稳定性图

Fig.6 Cycle stability of rGO, rGO-D, rGO-ROD in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ electrolyte

3 结 论

本文以氧化石墨烯为前驱体,通过一步和两步硫酸脱水还原制备了石墨烯电极材料,并研究了材料的表面结构和电化学性能。FTIR 和 XPS 表征结果表明,一步浓硫酸脱水法的还原效果和传统水合肼还原的效果相当,经过开环处理,再经过浓硫酸脱水得到的石墨烯还原程度更高, n_c/n_o 为 18.12。XRD 和 Raman 表征结果表明,一步浓硫酸脱水法能快速有效的脱除氧化石墨烯表面的含氧官能团,而两步浓硫酸脱水法得到的石墨烯形成了更多、更小的石墨微晶区域。电容性能测试表明,一步浓硫酸脱水法得到材料的比电容为 $281.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,远优于传统的水合肼还原法,但由于表面残留较多的含氧官能团,经 1 000 次循环后,电容保持率仅为 53.2%。;而两步浓硫酸脱水法得到的石墨烯材料的比电容为 $321.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,经 1 000 次循环后,电容保持率为 89.7%,具备较高的循环稳定性。

致谢:感谢中国科学院大连化学物理研究所傅强研究员在测试 XPS 中给予的帮助。

参考文献:

- [1] Wang G, Zhang L, Zhang J. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**(2): 797-828
- [2] YUAN Guo-Hui(袁国辉). *Electrochemical Capacitor*(电化学电容器). Beijing: Chemical Industry Press, **2006**.
- [3] Conway B E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic Publishers, Plenum Press, **1999**.
- [4] Li L, Dou Y, Wang L, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(49):25658-25665
- [5] Frackowiak E. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**,**9**(15):1774-1785
- [6] Zhang L L, Gu Y, Zhao X S. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(33): 9395-9408
- [7] Sun Y, Wu Q, Shi G. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**(4):1113-1132
- [8] Dale A C B, Dimitrios K K, Craig E B. *J. Power Sources*, **2011**:196
- [9] Pumera M. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**(3):668-674
- [10] Singh V, Joung D, Zhai L, et al. *Prog. Mater. Sci.*, **2011**,**56**(8): 1178-1271
- [11] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. *Carbon*, **2007**,**45**(7):1558-1565
- [12] Vivekchand S, Rout C, Subrahmanyam K, et al. *J. Chem. Sci.*, **2008**,**120**:9-13
- [13] Yu H, He J, Sun L, et al. *Carbon*, **2013**,**51**:94-101
- [14] Guo H, Wang X, Qian Q, et al. *ACS Nano*, **2009**,**3**(9):2653-2659
- [15] Peng X, Liu X, Diamond D, et al. *Carbon*, **2011**,**49**(11): 3488-3496
- [16] Kim D, Yang S J, Kim Y S, et al. *Carbon*, **2012**,**50**(9):3229-3232
- [17] Gao W, Alemany L B, Ci L, et al. *Nat. Chem.*, **2009**,**1**(5): 403-408
- [18] Dou Y Y, Luo M, Liang S, et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2014**,**24**(5):1425-1433
- [19] Bonanni A, Ambrosi A, Pumera M. *Chem. Eur. J.*, **2012**,**18**(15):4541-4548
- [20] Mitra M, Chatterjee K, Kargupta K, et al. *Diamond Relat. Mater.*, **2013**,**37**(0):74-79
- [21] YANG Yong-Hui(杨勇辉), SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(11):2745-2753.
- [22] WU Juan-Xia(吴娟霞), XU Hua(徐华), ZHANG Jin(张锦). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2014**,**72**:301-318
- [23] Yu H, He J, Sun L, et al. *Carbon*, **2013**,**51**:94-101
- [24] Kim J W, Augustyn V, Dunn B. *Adv. Energy Mater.*, **2012**,**2**(1):141-148
- [25] Andreas H A, Conway B E. *Electrochim. Acta*, **2006**,**51**(28), 6510-6520
- [26] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(10): 3498-3502
- [27] Lei Z, Zhang J, Zhao X S. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:153-160