

低氧掺杂纳米石墨片的制备及其电化学性能

季海滨 宋沙沙 杨玉燕 刘 洋 赵增典*

(山东理工大学化学工程学院, 淄博 255049)

摘要: 采用一种新颖的物理方法——磁力研磨法制备石墨片纳米材料, 该方法能够高效的将初始鳞片石墨剥离破碎至纳米级别。研究发现, 制备得到的纳米石墨片(Graphite nanosheet)具有一定的含氧官能团, 并且随研磨时间增加, 其比表面积可增加至 $804 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。电化学性能测试结果表明, 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 最大比电容量可达到 $266.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 体现出了良好的电化学性能。

关键词: 磁力研磨; 石墨纳米片; 比电容量

中图分类号: P619.25*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)05-0745-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.107

Low Oxygen-Doped Graphite Nanosheet: Preparation and Electrochemical Performance

Ji Hai-Bin SONG Sha-Sha YANG Yu-Yan LIU Yang ZHAO Zeng-Dian*

(School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China)

Abstract: A new physics method of magnetic grinding was provided to produce nanographite, which can efficiently break flake graphite to nanoscale. The obtained graphite nanosheets possessed oxygen-containing groups and its specific surface area could reach to $804 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ with increase of grinding time. The electrochemical data showed that the capacitance of the graphite nanosheet was $266.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ under the current density of $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, indicating excellent electrochemical performance.

Keywords: magnetic grinding; graphite nanosheet; capacitance

自石墨烯被发现以来, 由于其具有优良的导热、导电、高强度、透光性、高比表面积^[1-3]等性能, 引起了科学家的研究热潮。例如, 在超级电容器的研究中, 一般将超级电容器分为双电层和赝电容^[4], 由于石墨烯具有极好的电子传导能力^[5], 其理论比表面积可达 $2\,630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[6], 可以应用于超级电容器中。石墨烯超级电容器具有充放电速率快, 能量密度高等的特点, 其理论比电容量为 $329 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[7-8]。但是, 石墨烯的团聚现象^[9], 大大限制了其电化学性能。

石墨烯研究至今, 科学家们一直在探索一种高效、低成本的制备石墨烯的方法。最初, 英国曼彻斯特大学安德烈-海姆教授用胶带将石墨层层剥离制备了稳定存在的石墨烯^[10]。在随后的探索中, 科

学家们探究了多种剥离石墨制备石墨烯的方法, 常见的化学法如 Hummers 法^[11]、有机合成法^[12]、电弧放电法^[13]、溶剂热法^[14]、化学气相沉积法^[15]、改良 Hummers 法^[16]等一系列化学方法, 将石墨烯的认识和探究提升到一个新的领域。化学法也是至今制备石墨烯最为普遍的一种方法^[17-18], 但化学法制备石墨烯的过程中对工艺要求较高或需要大量的化学试剂, 限制了其工业生产应用。相对于化学法, 物理法剥离石墨没有复杂的化学试剂(如: 硫酸、硝酸, 高锰酸钾等)的参与, 对环境零污染, 更贴近于工业生产, 球磨法^[19]是一种较为常规的制备纳米石墨片(graphite nanosheets, GNS)的物理方法, 经球磨制备得到的纳米石墨材料的厚度能降低至数十层。本文采

收稿日期: 2015-12-31。收修改稿日期: 2016-03-21。

山东省自然科学基金(No.ZR2011BL005)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhaozengdian@sdu.edu.cn

用了一种磁力研磨的方法制备纳米石墨片,该方法是由高速旋转的磁场带动弱磁性的钢针,在固定的研磨腔内通过钢针间相互的碰撞与摩擦,对石墨进行有效的切割、剥离。相比传统的球磨法,磁力研磨法效率更高,方法简单,可以实现高效批量的生产纳米石墨片。经磁力研磨后的纳米石墨片厚度小,具有较高的比表面积。因此,本实验用磁力研磨机在空气气氛下对石墨进行剥离,制备了得到了低氧含量掺杂的纳米石墨片,利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、 N_2 吸-脱附实验、X射线衍射(XRD)表征了纳米石墨片的形貌和孔结构;通过红外光谱测试(FT-IR)、热重分析(TGA)、X射线电子能谱分析(XPS)、元素分析等对制备得到的纳米石墨片的表面官能团进行了表征,并探索了其电化学性能。

1 实验部分

1.1 磁力研磨法制备石墨烯纳米片

以天然鳞片石墨为原料,用电子天平称取一定质量的弱磁性钢针置于研磨腔体内密封,石墨与钢针质量比为 50:1,设置磁力研磨机转速、时间,用磁力研磨机分别研磨 2、4、6、8、12、16、20 h,研磨完成后,用 300 目筛网将石墨与磁性钢针分离。将筛分的石墨烯纳米片倒入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸中,磁力搅拌 24 h,用蒸馏水反复洗涤至中性,然后,在 100°C 干燥 12 h,根据研磨时间,将样品分别记为 GNS 2、GNS 4、GNS 6、GNS 8、GNS 12、GNS 16 和 GNS 20。

1.2 材料表征及电化学性能测试

1.2.1 材料表征

材料的微观形貌采用 Sirion 200 FEI(SEM, Holand)扫描电子显微镜观察分析,分辨率 1.5 nm,加速电压为 0.2~30 kV;透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20 S-TWIN FEI, USA)点分辨率小于 0.24,加速电压 20~200 kV;氮气吸附等温线通过美国 ASAP 2020M 氮气吸附仪测定,用 BET 法计算得到材料的比表面积;材料晶体结构使用 X 射线衍射(XRD, D8 Advance, Germany)进行表征, Cu 靶 $K\alpha$ 射线,波长 0.1504 nm ,测试电压 40 kV,电流 35 mA,扫描范围 $3^\circ\sim 60^\circ$,步长是 0.02° ;用傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet 5700, USA)、X 射线光电子能谱分析(XPS, PHI 5000 Versa Probe, Japan)、热失重测试仪(TG, DSCQ100, USA)表征材料的表面性质。

1.2.2 电极制备与电化学测试

称取一定质量的石墨电极材料,以 5%(w/w)的聚四氟乙烯乳液为粘结剂,均匀地涂在钛网上,在 $300\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 压力下制成工作电极,在 100°C 干燥后称量并计算电极材料的质量,将工作电极在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 电解液中抽真空浸润 30 min 再进行电化学测试。所有电化学测试采用 CHI760E 电化学工作站进行测试,循环伏安曲线和恒电流充放电,以及交流阻抗均采用三电极测试体系,以铂片电极为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极。

2 结果与讨论

如图 1 所示,磁力研磨机是在电机轴驱动下,带动强磁铁不断地旋转,在一定区域内产生不断变换的磁场,以此带动弱磁性针状研磨介质在固定的研磨腔内相互剧烈碰撞、摩擦,在这过程中产生的剪切力和摩擦力会破坏石墨层与层之间的范德华力,石墨 $\text{C}=\text{C}$ 化学键力,对石墨进行有效的破碎、剥离。随着研磨时间的增加,石墨的尺寸和厚度都会不断的减小,当被剥离的石墨尺寸达到纳米级的时候,这些具有较高活性的纳米石墨片又重新团聚在一起,形成相对较大的纳米石墨团簇体,之后团簇体被机械力打开又重新团聚。传统球磨法剥离纳米石墨,是由研磨腔的高速运动来带动研磨介质运动,往往通过铁质、玛瑙或其他材质的球形研磨介质之间相互碰撞挤压来破碎和剥离石墨,而磁力研磨法的研磨腔是固定的,其研磨介质在研磨腔内是主动运动,所以研磨介质的运行状态是不同的,并且磁力研磨的研磨介质是 $0.3\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 细长圆柱形弱磁性钢针,在强磁场力带动下高速旋转和运动,当两个高速运转钢针之间直接碰撞或摩擦时,会在瞬间产生较强作用力,当多个钢针相互碰撞的时

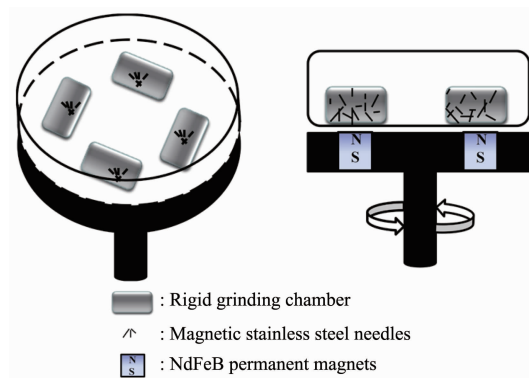


图 1 磁力研磨机装置图

Fig.1 Schematic diagram of the magnetic grinding method

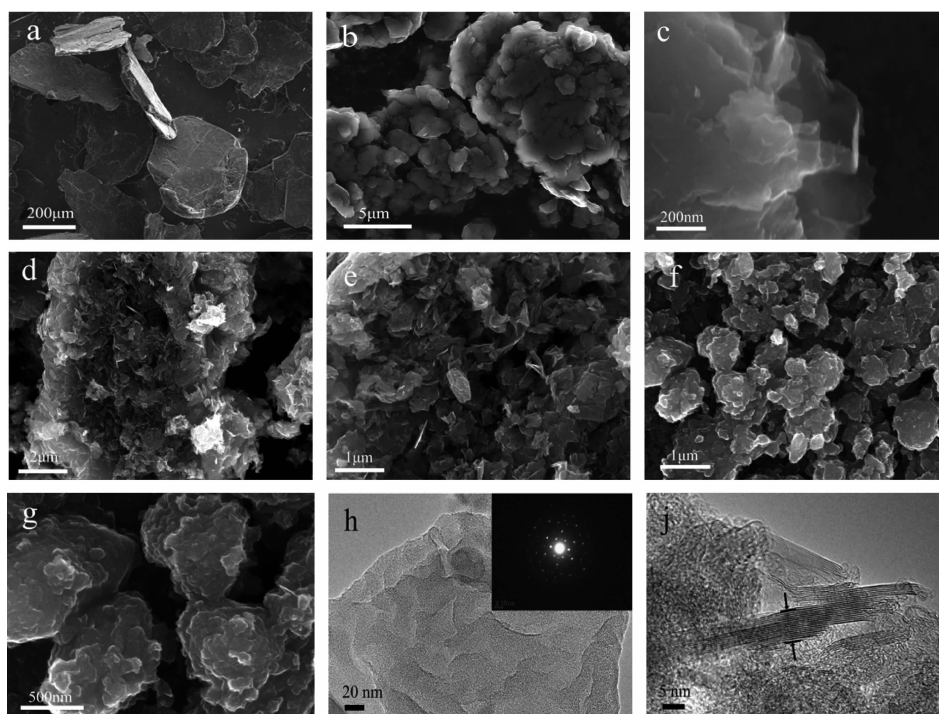
候,会产生多个作用点,这样就增加了研磨介质与石墨之间的接触概率,所以极大提高了研磨效率。

图2为研磨不同时间的纳米石墨片(GNS)扫描电镜图。从图2a中可以看出,初始磷片石墨由于范德华作用力有序紧密的堆叠在一起,具有较大的尺寸和厚度。石墨研磨6h后(图2b)已完全找不到较大尺寸的石墨,并且研磨后的纳米石墨尺寸大小均一,基本在 $5\mu\text{m}$ 以内,这说明研磨的效率是极高的。由于石墨尺寸的突然降低,形成了大小不一的团簇体,在团簇体边缘(图2c)看到近乎透明且呈卷曲状态类似于石墨烯片的GNS;研磨12h以后(图2d,e)的纳米石墨片的尺寸已完全在纳米级别,在大的团簇体中发现较多的纳米石墨片相互堆叠插杂在一起,形成了较多的孔隙结构,并且纳米石墨片尺寸厚度整体上大大降低;当研磨至20h时,被剥离的GNS边缘基本是无规则的状态,扫描电镜图中部分地方存在放电现象,说明其晶体结构破坏导电性变差,并且团聚现象也较为严重(图2f,g)。从研磨12h的GNS透射电镜图(图2h,j)中看到,经研磨的纳米石墨片还是具有一定厚度,但是其厚度已经在 10nm 以内,并且SAED中电子衍射后形成了光斑而非环状,也佐证了GNS具有较小的片层厚度,

说明磁力研磨能够对纳米石墨片进行有效的剥离。

从图2中能够明显的看到,研磨时间越长,制得的GNS的粒径厚度越小。而石墨烯的理论比表面积是 $2630\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,但是从BET比表面变化图中,我们可以看到在8h内,研磨的GNS比表面积迅速增加至 $800\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,当研磨至12h时,其比表面积最高可达 $804\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (图3a)。结合扫描电镜图可以认为,在研磨的过程中GNS的团簇效应是一直存在的,随着研磨时间的增长,尺寸不断减小的GNS更加容易团聚在一起,形成大小不一的团簇体。在研磨的过程中,这些团聚体被打开后又重新团聚直至达到一定的平衡,如图3a所示,研磨8h后其比表面积的变化趋于稳定。但研磨16h后,其比表面积呈下降趋势,可能是长时间的研磨会较大幅度地破坏GNS的晶型结构,形成无定形的碳材料。图3b为研磨12h的GNS的吸脱附曲线,该曲线为典型的间劈孔类型吸脱附曲线,并且发现其滞后回环并不很明显,说明GNS会相互插接形成大孔结构,从研磨12h的GNS扫描电镜图中也能体现出来。

图3c为石墨研磨不同时间的X射线衍射图,从图中可以看到,初始石墨在 26.02° 有较强的衍射峰,根据布拉格定律能够计算出相邻石墨层间距为



a: pristine graphite; b, c: GNS 6; d, e: GNS 12; f, g: GNS 20

图2 不同研磨时间的GNS扫描电镜图(a~g)和GNS 12的透射电镜图(h, j)

Fig.2 SEM images of GNS at different grinding time (a~g) and TEM images of GNS 12 (h, j)

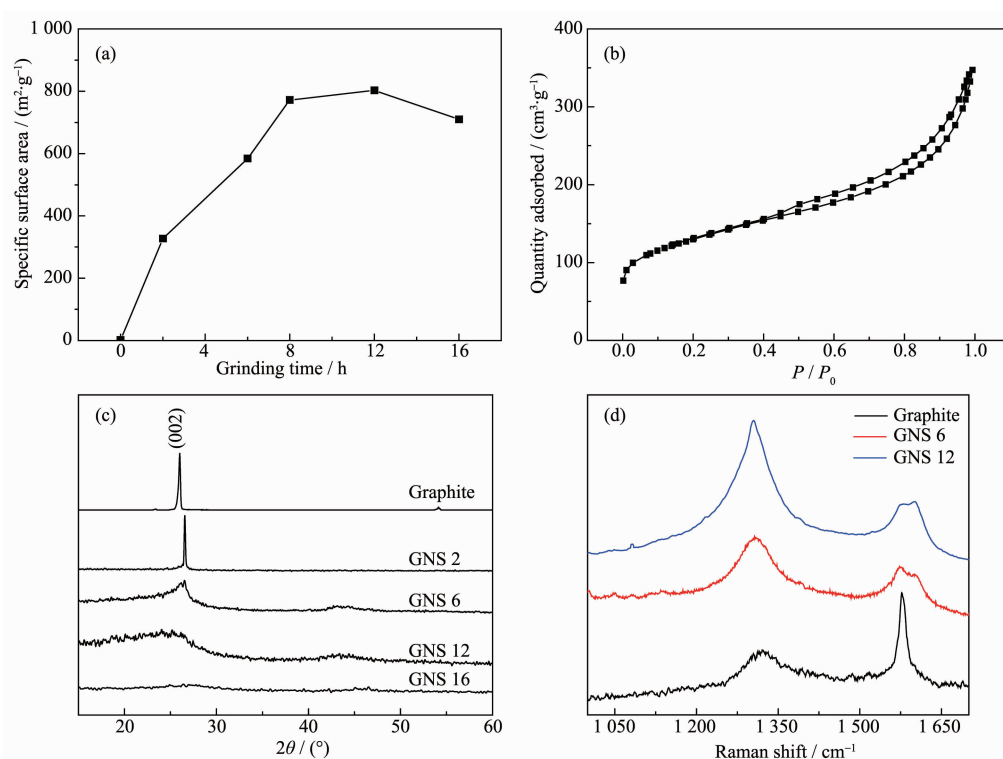


图 3 (a) 不同研磨时间 GNS 的 BET 比表面; (b) GNS 12 的吸-脱附曲线; (c) 不同研磨时间 GNS 的 XRD 图

Fig.3 (a) BET surface data of graphite ground for different time; (b) Adsorption and desorption isotherms of GNS 12; (c) Powder XRD patterns of different GNS and pristine graphite; (d) Raman spectra of pristine graphite and GNS 6 and GNS 12

0.34 nm。研磨 2 h 后,研磨的 GNS 在 26.02° 依然保持着较强的衍射峰。研磨 6 h 后,石墨的特征峰明显的减弱和宽化,说明研磨的 GNS 厚度和粒径都明显的降低。研磨 12 h 后发现,在 26.02° 的衍射峰严重宽化,可认为是被剥离的尺寸较小的 GNS 形成的团簇体所表现出的峰类型。当研磨时间增至 20 h 时,已经没有明显的石墨特征峰,说明较长时间的研磨会极大增加石墨样品的无序度,石墨的晶型结构已完全破坏^[20]。图 3d 是初始石墨和纳米石墨片的拉曼图谱。从图中可以看出,原始石墨和研磨时间分别为 6 和 12 h 的 GNS 分别在 1 321、1 576 cm⁻¹ 处均有明显的 D 峰和 G 峰,并且经研磨后的纳米石墨片 D 峰信号强度变大至超过相应的 G 峰信号,说明研磨介质对石墨有效的破碎和剥离致使石墨的粒径和厚度被高效减小,同时也造成了纳米石墨片的晶格缺陷,导致了 D 峰的强度变大。纳米石墨片的研磨时间变长, I_D/I_G 值从石墨的 0.612 变化至 1.217 和 1.632, I_D/I_G 值的变化也体现了纳米石墨片在机械力作用下缺陷的增多和厚度粒径的减小。经磁力研磨后纳米石墨片出现了 G 峰的劈裂,这是应力条

件下破碎剥离纳米石墨片的现象,造成该现象的原因为机械力破碎石墨的过程中,由于机械力的作用,纳米石墨片在应力作用下 C=C 键长伸长产生不均匀性,导致纳米石墨片的对称性降低,对称性的降低使得在无应力下拉曼谱中 G 峰对应的简并的 2 支光学模声子劈裂开来,从而拉曼谱中 G 峰分裂为 G⁺和 G⁻两个峰。

磁力研磨是通过机械力的作用打开石墨内 C=C 化学键,化学键断裂之后在 GNS 的边缘依然会存在不稳定的电子或电子对,即悬键^[21-22]。这种悬键表现出极高的活性,结合扫描电镜图(图 2b,d),GNS 纳米片的团簇可以认为是石墨纳米尺寸效应和被剥离的石墨边缘静电力共同作用的结果。GNS 边缘的悬键要达到稳定的状态,一方面要与邻近的悬键相结合形成新键,另一方面,会吸引周围活泼分子中相对不稳定电子与其成键,并且与其成键的分子的外层电子越不稳定,越容易失电子与悬键形成新键。不同的气体分子与悬键结合的难易程度是不同的,所以研磨过程中,在仅有一种活泼气体气氛的条件下,GNS 边缘的悬键有更大几率与该活泼分子

成键,因此,我们能在制备 GNS 的过程中有效地增加单元元素或指定元素的含量。

在特定活泼气氛条件下磁力研磨石墨,可以有效地提高特定元素在纳米石墨片中的含量,比如在空气气氛下,氮气占 78%,氧气占 21%,其余气体分子如水分子、二氧化碳、二氧化氮等只占微量(包括极微量活性较高的氢气),在研磨的过程中,被破坏的 GNS 边缘产生的悬键会吸引研磨气氛中较活泼的气体分子(如氧气)或质子与之成键。从图 4a 中可以清楚的看到,石墨在 1578 cm^{-1} 处有 C=C 双键特征吸收峰,在 1734 cm^{-1} 处有 C=O 的伸缩振动峰,以及 1047 cm^{-1} 和 1465 cm^{-1} 处有 C-O 与 C-OH 的伸缩振动峰^[23-24];从图 4b 即 GNS 的 XPS 全谱图中发现,除了 C1s($\sim 284.6\text{ eV}$)较强的吸收峰,也有明显的 O1s($\sim 531.3\text{ eV}$)峰。通过 C1s 高分辨 XPS 谱分峰拟合后发现,空气气氛下研磨的 GNS 存在较强的 C=C($\sim 286.4\text{ eV}$)、COH($\sim 286.5\text{ eV}$)峰和 C=O($\sim 287.9\text{ eV}$)、C(O)OH($\sim 288.9\text{ eV}$)以及较弱的 C=N($\sim 290.9\text{ eV}$)峰,在 285.6 eV 处的拟合峰可能为石墨破碎所造成的 sp^3 杂化峰,由此证明了研磨后的 GNS 边缘存在一定量的羟基、羧基含氧官能团。图 4d 是初始石墨和石墨分别研磨 2、6、12 h 的样品在 $30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热重分析曲线,从图中可以看出初始石墨的质量是几

乎不变的。经研磨的 GNS 随着温度的升高,质量减少较为平缓(其中 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为样品中水分和 CO_2 的脱除),并且研磨 12 h 的纳米石墨片在温度达到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,质量残留为 87%,说明石墨经研磨后虽含有一定的含氧官能团,但不能像氧化石墨达到高氧化程度。比较不同研磨时间 GNS 热重曲线发现,研磨时间越长,在较高温度下残余质量越低,证明长时间的研磨,能增加 GNS 的羟、羧基含量。因此,在控制研磨时间的前提下是能够制备低氧含量掺杂的 GNS。

石墨烯具有较高的比表面积能够吸附更多的电荷,是制备双电层超级电容器的优良材料。而现在对于石墨烯超级电容器的研究往往是通过复合金属氧化物或掺杂具有氧化还原性的杂元素如氮、氧、硫等来制备复合/掺杂石墨烯超级电容器来提高电容量^[25-27],由于氮、氧、硫等具有多种化学价态,在充放电的过程中,通过氧化还原反应中价态改变时电子的转移,来达到储存或释放电荷的目的。磁力研磨 12 h 的 GNS 具有较高的比表面积(约 $800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),能够提供较好的双电层特性,并且在 GNS 边缘低含量的羟、羧基等含氧官能团在充放电时的氧化还原反应能够提供一定的赝电容,所以经研磨后制备的 GNS 具有双电层-赝电容复合超级电容器的

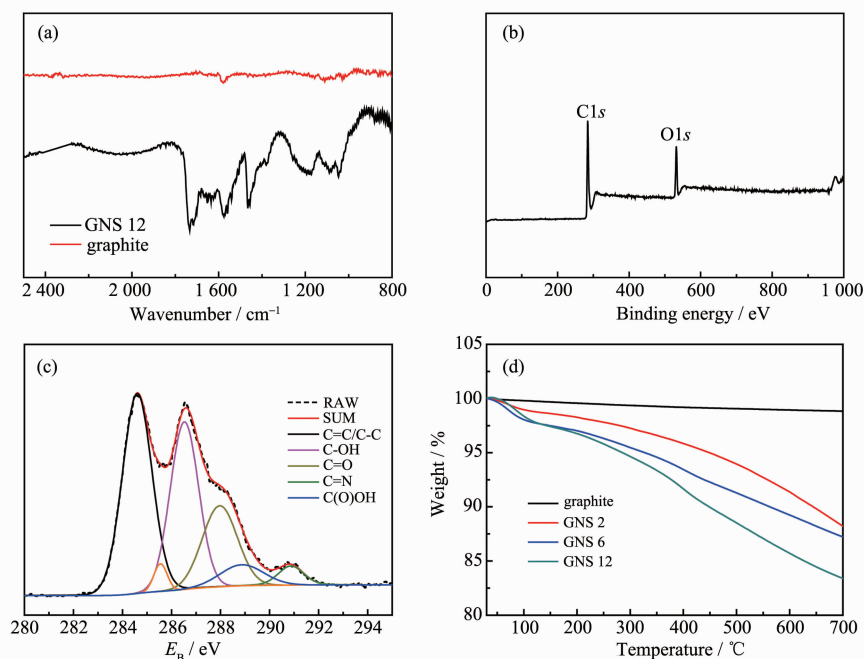


图4 (a) 初始石墨和 GNS 12 的红外光谱图; (b) GNS 12 的 XPS 全谱图; (c) GNS 12 的高分辨 C1s XPS 谱图; (d) 初始石墨及 GNS 2、GNS 6、GNS 12 的热重分析曲线

Fig.4 (a) FT-IR spectra of pristine graphite and GNS 12; (b) XPS survey spectrum of GNS 12; (c) High resolution C1s spectrum of GNS 12; (d) TGA of pristine graphite and GNS ground for GNS 2, GNS 6, GNS 12

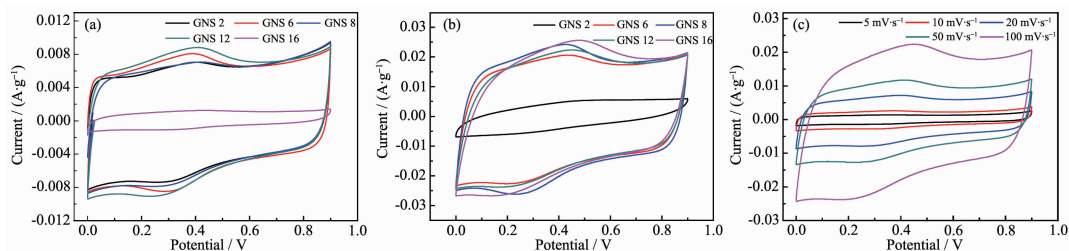


图 5 不同研磨时间 GNS 在 $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a) 和 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (b) 扫描速率下的循环伏安曲线; (c) GNS 12 在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.5 CV curves of GNS ground for different time at scan rate of $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a) and $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (b); (c) CV curves of GNS 12 at different scan rate

特性。图 5a、5b 分别为不同样品在扫描速率 30 和 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线, 结合 BET 分析, 研磨 2 h 后样品比表面积为 $327 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 石墨片层间未打开, 只具有较小的电容量。研磨 6 h 后比表面积约 $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 继续研磨, 其比表面积保持在 $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 研磨时间超过 6 h 后, 各样品的循环伏安曲线形状基本类似, 这也是由于打开的 GNS 团簇所导致的, 这也说明磁力研磨的样品是石墨片层的剥离与 GNS 再团簇的共同作用的结果。各样品在扫描速率 $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线图形总体上趋于矩形, 具有良好的对称性, 说明具有良好的双电层特性; 同时, 也能够发现由 GNS 边缘结合含氧官能团提供的明显的氧化还原峰, 并具有较高的可逆性, 这表明是以双电层和赝电容方式储存电荷。研磨 12 h 的 GNS 的循环伏安曲线(图 5c)在 $5 \sim 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 低扫描速率下图形接近于矩形, 但同时表现出了对称的氧化还原峰, 但在 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下图形变形较大。对比各样品扫描速率 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线, 都在一定程度上偏离了矩形, 但其变形程度差别不大。

不同的研磨时间, 对石墨的剥离以及剥离 GNS 边缘的含氧官能团都有不同程度的影响。图 6a 为各样品在 $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒电流时的充放电曲线, 由图可知各样品(除研磨 2 h 的石墨)充放电曲线在一定程度上偏离等腰三角形, 说明其储电机理有 2 种: $0 \sim 0.4 \text{ V}$ 电位窗口范围内曲线为直线, 应为双电层电容储能; $0.4 \sim 1 \text{ V}$ 电位窗口曲线较弯, 并持续时间较长, 应为赝电容储能。研磨 6 h 以后, 可以看到明显的电压降, 与循环伏安曲线相吻合, 说明 GNS 边缘的含氧官能团与电解液离子发生了法拉第反应。从图中我们还能发现, 石墨剥离研磨 6~12 h, 样品的充放电时间是不不断增加的。电容量的提高主要取决

于 GNS 的有效比表面积所提供的双电层储能, 以及破碎的 GNS 周围结合的含氧官能团提供的赝电容, 说明在磁力研磨的过程中虽然会形成团簇体, 但在保证石墨晶格结构前提下, 其有效的比表面积是增加的, 并且随着更多 $\text{C}=\text{C}$ 键的断裂, 在 GNS 边缘会结合更多的含氧官能团, 也会增加其法拉第赝电容特性。

在三电极体系下对不同研磨时间 GNS 进行了交流阻抗测试, 测试的频率范围是 $0.1 \sim 1 \times 10^5 \text{ Hz}$, 图 6b 给出了不同样品的 Nyquist 图。研磨 2 h 的 GNS 由于剥离时间较短, 依然保持着较大尺寸石墨的特性, 并没有表现出双电层电容特性, 曲线实部阻抗与 Z' 轴的截距表示等效串联电阻, 主要是电解液和集流体以及电极材料之间接触的接触电阻。随着研磨时间的增加, 石墨被剥离成纳米石墨进一步剥离到 GNS 再形成团簇体, 可以看到石墨研磨 8 和 12 h 时的等效电阻小于研磨 6 h GNS 的等效电阻, 说明长时间研磨剥离出的 GNS 更有利于与电解液的接触。而如研磨 16 h 时, 过长时间的研磨对 GNS 晶型结构过多的破坏使其导电性变差, 导致不利于离子液与其接触。高频区的半圆形弧线表示电荷转移电阻, 是指电解液在电极材料内部的电荷转移电阻, 弧线直径越大其电阻越大, 从内插图中可以发现石墨在研磨 6 和 8 h 的电荷转移电阻相差不大。但是, 当研磨时间增加, 石墨尺寸、片层进一步减小, 破碎的 GNS 之间的搭接会导致电荷转移速率变慢, 因此在阻抗图中表现出较大的圆弧半径。由于长时间研磨在 GNS 边缘含氧官能团的增加, 研磨 12 h 的 GNS 在中频区 Warburg 特征斜线的斜率相对较大, 而研磨 6 和 8 h 的 GNS 在低频和中频区阻抗曲线相对更垂直于 Z' 轴, 显示其双电层-赝电容特性。

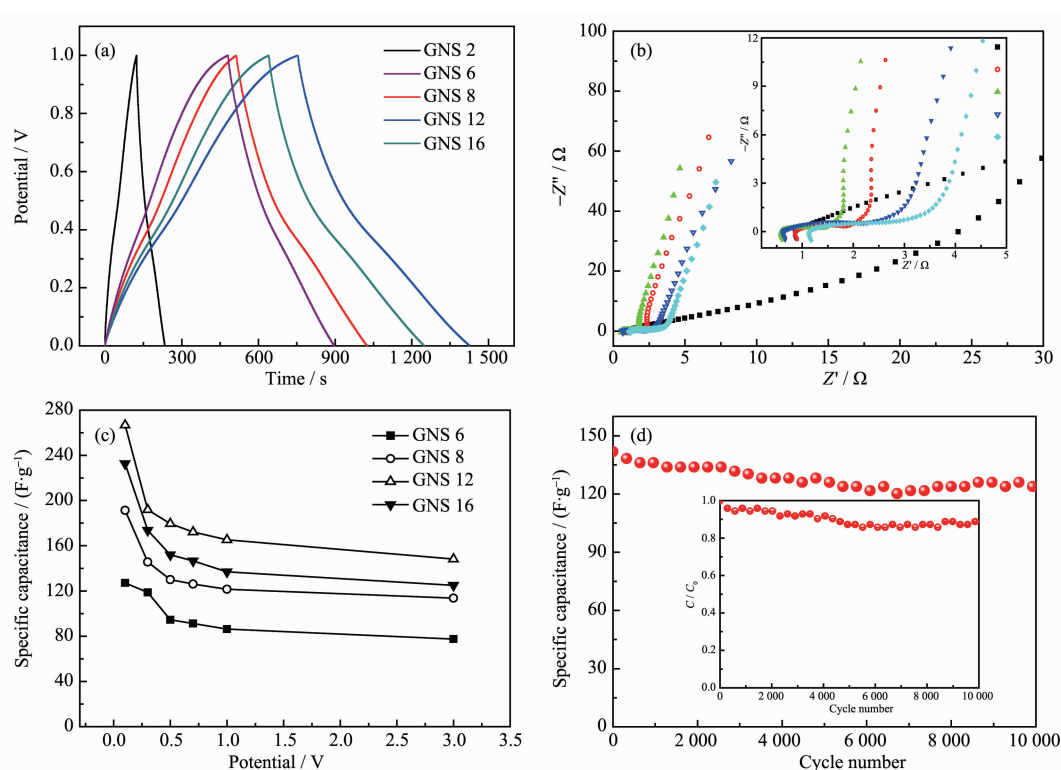


图6 不同研磨时间石墨的恒电流充放电曲线 (a)和交流阻抗曲线 (b); 各样品不同电流密度下比电容变化曲线 (c) 以及 GNS 12 在电流密度 $2 A \cdot g^{-1}$ 下的循环寿命 (d)

Fig.6 Galvanostatic charge/discharge curves (a) and electrochemical impedance spectra (b) of GNS ground for different time; Specific capacitance of different GNS at various current densities (c) and galvanostatic cycling performance of GNS 12 at $2 A \cdot g^{-1}$ (d)

经过恒电流充放电曲线可计算出不同样品在 $0.1 \sim 3 A \cdot g^{-1}$ 电流密度下的比电容值,如图 6c 所示,随着电流密度的增加,各样品的比电容都有不同程度的衰减。研磨时间越长,其衰减速率越快,这是由于长时间的研磨剥离出的 GNS 会重新团聚在一起,形成不同的团簇体。在小电流放电的时候,电解质离子有足够的时间进入到团簇体的内部,而在较大的电流密度下,电解液离子只能吸附在团簇体表面,只有部分电极表面得到利用。从图中还能够看到石墨在研磨至 12 h 的比电容量在各电流密度下相对最高,也说明石墨得到了有效的剥离,制备的 GNS 提供的双电层电容和片层边缘的含氧官能团提供的赝电容都有一定程度的增加。然而当研磨时间过长,对于石墨晶型结构破坏太严重时,其比电容反而降低。图 6d 为研磨 12 h 的 GNS 的循环寿命图,在 $2 A \cdot g^{-1}$ 电流密度下循环充放电 10 000 次,可以发现 GNS 的比电容值随着循环次数的增加而减小,这是由于在充放电的过程中,GNS 边缘不稳定的官能团的分解,致使其丢失了部分赝电容,GNS

12 在 10 000 次充放电后比电容值为 $123 F \cdot g^{-1}$,可达到首次充放电的 87%,具有较好的循环稳定性。

3 结论

通过磁力研磨法剥离石墨,在相对较短时间内能高效的制备晶型结构良好、比表面积高($804 m^2 \cdot g^{-1}$)、低氧含量掺杂的纳米石墨片。该方法操作简单、周期短,无需加入其他化学试剂。所制备的 GNS 边缘少量含氧官能团的加入,在不影响导电性能的前提下,经电化学测试表明能够提供一定的赝电容,在 $0.1 A \cdot g^{-1}$ 电流密度下电容量为 $266.8 F \cdot g^{-1}$,有效增加了该材料的电容特性。该方法是一种高效制备低含氧量纳米石墨片的物理方法,并且对研磨气氛中其他活泼元素的低含量掺杂方法也具有较好的应用前景。

参考文献:

[1] Stoller M D, Park S, Zhu Y W, et al. *Nano Lett.*, **2008**,8(10):

- 3489-3502
- [2] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(3):902-907
- [3] Lee C, Wei X D, Kysar J W, Hone J. *Science*, **2008**,**321**(18):385-388
- [4] Bonnefoi L, Simon P, Fauvarque J F, et al. *J. Power Sources*, **1999**,**80**:149-155
- [5] Zhang L L, Zhou R, Zhao X S. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**:5983-5992
- [6] Rao C N R, Sood A K, Voggu R, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**,**1**(2):572-580
- [7] Wang Y, Wu Y P, Huang Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(46):23192-23197
- [8] Xia J, Chen F, Li J, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2009**,**4**(8):505-509
- [9] Ning G, Fan Z, Wang G, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**:5976-5978
- [10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**,**306**(5696):666-669
- [11] Hummers W, Offeman R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**,**80**(6):1339
- [12] Chang H X, Wu H K. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**,**23**(26):1984-1997
- [13] Choi D H, Wang Q, Azuma Y, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**:1617
- [14] Tran V K, Dong S K, Yong J K, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**232**:346-355
- [15] Li Y F, Li M C, Gu T S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**,**284**:207-213
- [16] Wu X X, Xu H F, Shen Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**138**:264-269
- [17] Si Y C, Samulski E T. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(6):1679-1682
- [18] Compton O C, Nguyen S. *Small*, **2010**,**6**:711-723
- [19] Jeon I Y, Shin Y R, Sohn G J, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2012**,**109**(15):5588-5593
- [20] Zhang Y, Wedderburn J, Harris R, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2014**,**60**:648-651
- [21] Zhang Q, Diao D F, Yang L. *Surf. Coat. Technol.*, **2013**,**237**:230-233
- [22] Zhou K, Zhou W J, Liu X J, et al. *Nano Energy*, **2015**,**12**:510-520
- [23] Zhang T, Zhang D, Shen M. *Mater. Lett.*, **2009**,**63**(23):2051-2054
- [24] Si Y, Samulski E T. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(21):6792-6797
- [25] Li S M, Yang S Y, Wang Y S, et al. *J. Power Sources*, **2015**,**278**:218-229
- [26] Johra F T, Jung W G. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**357**:1911-1914
- [27] Yang T T, Li R Y, Long X H, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**,**187**:143-152