

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2017.01.026

氧化石墨烯-单壁碳纳米管复合物的超电容性能研究

程建宇

(中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 以氧化石墨烯(GO)作为表面活性剂分散原始的单壁碳纳米管(SWNT),采用超声、冷冻干燥的办法得到氧化石墨烯-单壁碳纳米管复合物,利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)和电化学测试对样品的形貌、结构、组成以及电化学性质进行表征.结果表明:氧化石墨烯-单壁碳纳米管复合物电化学性质得到了显著的提高,通过调节单壁碳管与GO的比例,发现SWNT质量为GO的10%时,得到的复合材料具有最好的超电容储能特性,在 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH电解液中, $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下其比电容可达 $155\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,是相同条件下GO比电容($81.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)的1.9倍,这种简单的方法获得的GO-SWNT复合材料在能量存储装置方面展现了广阔的应用前景.

关键词: 氧化石墨烯; 单壁碳纳米管; 超级电容器

中图分类号: O643.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)01-0156-05

Study on the supercapacitance performance of graphene oxide-pristine SWNT composites

CHENG Jian-Yu

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Graphene oxide-pristine single-walled carbon nanotube(SWNT) composites were fabricated using graphene oxide(GO) as a surfactant to directly disperse pristine SWNT, followed by a freeze-drying method of the sample. The morphology, structure, component and electrochemical property of the compounds were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical measurements. The results showed that the electrochemical properties of the compounds are significantly improved due to the insertion of SWNTs into a GO matrix. Through changing the ratio between SWNTs and graphene oxide, the sample corresponding to a SWNT ratio of 10% shows the best supercapacitor property. At such a optimized mixing ratio, the specific capacitance of the nanocomposite is $155\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current of $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ in the KOH aqueous electrolyte of $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, which is 1.9-fold higher than that of pure graphene oxide ($81.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$). These results clearly demonstrate that GO-SWNT composites prepared by our present simple method are very promising for next generation high-performance energy storage devices.

Keywords: Graphene oxide; Carbon nanotube; Supercapacitor

收稿日期: 2016-03-07

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(WK2070000019)

作者简介: 程建宇(1989-),男,硕士,研究方向为石墨烯复合材料. E-mail: chjy89@mail.ustc.edu.cn

1 引言

由于石油等不可再生资源的日趋短缺, 环境污染的日益严重, 研制新型可再生绿色能源的能量存储装置显得尤为重要. 超级电容器, 作为一种新型的储能装置, 具有寿命长, 功率密度高, 可逆性强等特点^[1], 在航天和国防科技、移动通信、计算机及微电子器件等领域具有广阔的应用前景. 电极材料作为影响电容性能的关键因素之一, 其好坏直接决定了电容器性能的优劣.

石墨烯由于独特的原子结构和电子结构使其具有优异的力学、热学、电学性能和光学性质^[2-5], 是电容器的理想材料之一, 得到人们的广泛关注. 然而, 由于石墨烯片层间强烈的相互作用使得其易发生团聚, 基于石墨烯纳米材料的超级电容器性能并不很令人满意^[6-8]. 氧化石墨烯作为石墨烯的重要衍生物, 表面含有大量电活性的功能性基团, 如羟基, 羧基, 环氧基等, 这些基团能够在电解液中进行氧化还原反应, 具有赝电容特性, 从而增加其比容量. 然而, 氧化石墨烯由于具有较大的石墨化缺陷, 其导电性较差, 并且由于 π - π 共轭作用, 氧化石墨烯也会发生片层间的堆积, 降低了其比容量以及倍率特性. 为此, 我们采用具有表面活性的氧化石墨烯直接分散碳纳米管, 利用两者之间 π - π 键作用力得到氧化石墨烯-单壁碳管复合材料. 插层于氧化石墨烯片层间的碳纳米管既能增加组分的电导性, 也能防止氧化石墨烯片层间的堆积, 增大了组分的比表面积, 从而提高了组分的比容量和倍率特性. 同时我们还研究了不同质量比的单壁碳纳米管对复合物超电容性能的影响, 并且按照 SWNT 与 GO 质量比的不同将复合物命名为 GO-SWNT-X%.

2 实验

2.1 原料与试剂

氧化石墨烯, 南京 XFNANO 材料科技有限公司; 单壁碳纳米管, NanoIntegris 公司; KOH, 分析纯, 国药集团化学有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学有限公司; Nafion, 美国 SIGMA 公司.

2.2 氧化石墨烯-单壁碳纳米管复合物的制备

取 4mg 氧化石墨烯粉末加入到 5ml 超纯水中, 室温下用 SONICS 公司的 VCX 130PB SERIAL 型超声仪超声一个小时, 然后分别加入含量为 5% (0.2mg)、10% (0.4mg)、30% (1.2mg) 单壁碳

纳米管, 继续超声一个小时. 将样品冷冻干燥后, 在 70℃ 下进一步烘干得到固体样品.

2.3 材料表征与电化学性能测试

形貌表征采用日本 JEOL 公司的 2010F 型透射电子显微镜和美国 FEI 公司的 Sirion200 型扫描电子显微镜. XPS 采用美国 Thermo 公司的 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪.

电化学测试采用三电极体系, 在上海辰华仪器公司的 CHI 660A 型电化学工作站上进行. 其中, 电解质为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 水溶液, 铂丝电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 活性物质涂覆的玻璃碳电极为工作电极. 工作电极制备方法如下: 取 3 mg 干燥后的样品, 加入 1 ml H_2O , 200 μl 无水乙醇, 50 μl Nafion, 超声分散 30min, 取 10 μl 超声分散后的溶液滴于玻璃碳电极表面, 使其自然干燥. 循环伏安 (Cyclic Voltammetry (CV)) 测试的电位范围为 -1 到 0 V, 扫描速率设置为 20、50、100、200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 恒流充放电测试的电位范围是 -1 到 0 V, 电流密度设置为 0.5、1、2、5、10 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$.

3 结果与讨论

3.1 物理化学性质表征

图 1 中 (a) (b) (c) (d) 分别为 GO 和 GO-SWNT-5%、GO-SWNT-10%、GO-SWNT-30% 复合材料的 SEM 图像. 从图中可以看出单纯的 GO 呈层状堆叠在一起, 边缘光滑; 而复合 SWNT 后, 在边缘可以明显的看到 SWNT, 说明形成了比较好的 GO-SWNT 复合材料, 并且通过图 1 中 (b)、(c)、(d) 的对比可以看到 SWNT 含量的增加.

图 2 中 (a) (b) (c) (d) 分别为 GO 和 GO-SWNT-5%、GO-SWNT-10% 和 GO-SWNT-30% 复合材料的 TEM 图像. GO 呈无序的片层结构, 部分薄片层叠在一起.

对于 GO-SWNT 样品, 从图中可以看出 SWNT 很好的复合在石墨烯片层间. 并且通过图 2 中 (b)、(c)、(d) 的对比可以看到 SWNT 含量的增加.

为了表征 GO-SWNT 复合材料的表面元素组分, 我们测试了 GO-SWNT 的 X 射线电子能谱 (XPS) 谱图, 如图 3 所示. 从图 3(a) 可以看出, GO-SWNT 在 285 eV 附近有 C1s 峰, 在 532eV 附近有 O1s 峰. 通过对其 C1s XPS 谱进行分峰拟合 (图 3 (b)) 发现, 其在 284.9、286.6、287.3、289 eV 有 4 个峰, 分别对应 C-C、C-O、C=O 和 O-C=O 4 个

峰,这证明了氧化石墨烯中含氧基团的存在. 由于 SWNT 中是不含有含氧官能团的,所以 SWNT 的

复合并没有破坏氧化石墨烯表面的氧化官能团.

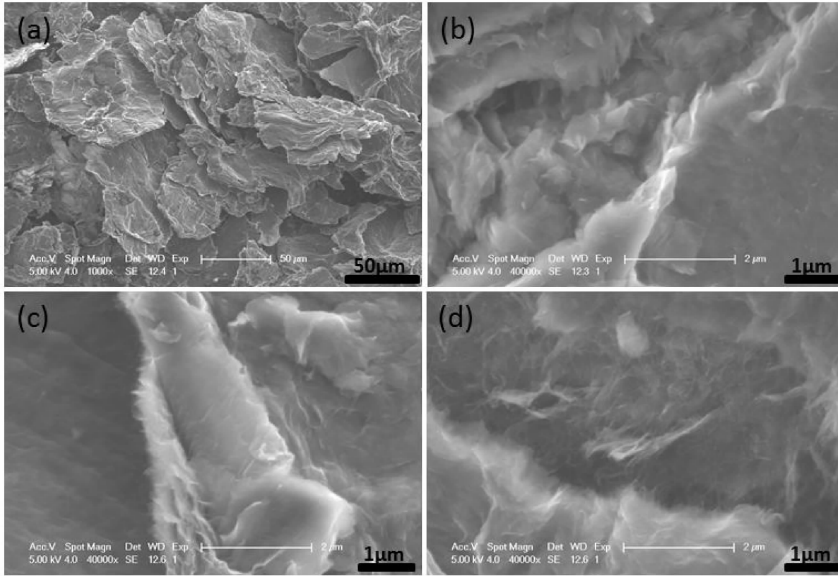


图 1 GO 和 GO-SWNT 复合材料的 SEM 照片,(a)为 GO, (b)、(c)、(d)分别为 GO-SWNT-5%、GO-SWNT-10%、GO-SWNT-30%

Fig. 1 SEM images of GO(a) and GO-SWNT-5%(b),GO-SWNT-10%(c),GO-SWNT-30%(d)

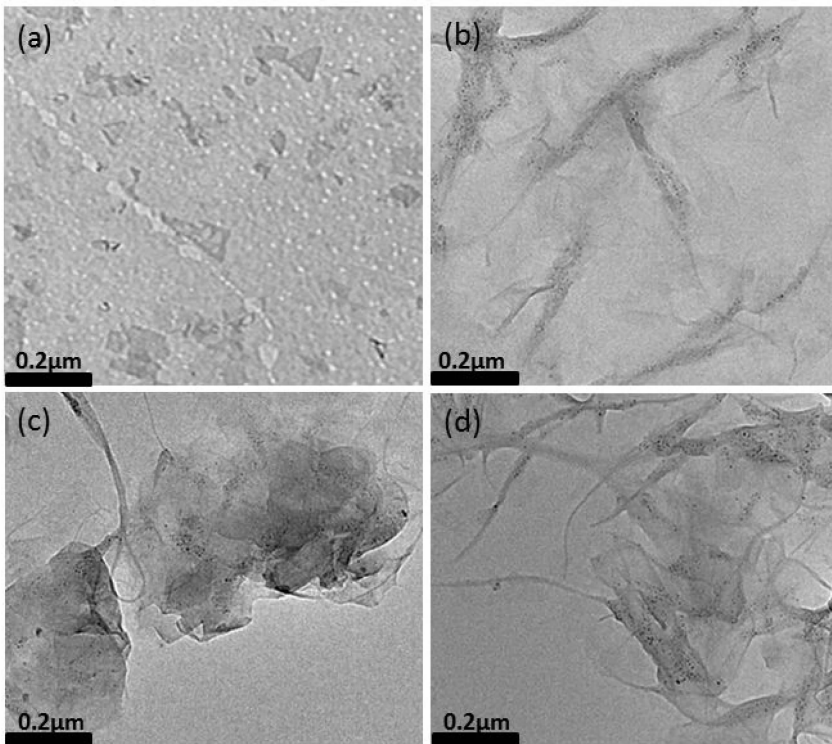


图 2 GO 和 GO-SWNT 复合材料的 TEM 照片,(a)为 GO, (b)、(c)、(d)分别为 GO-SWNT-5%、GO-SWNT-10%、GO-SWNT-30%

Fig. 2 TEM images of GO(a) and GO-SWNT-5%(b),GO-SWNT-10%(c),GO-SWNT-30%(d)

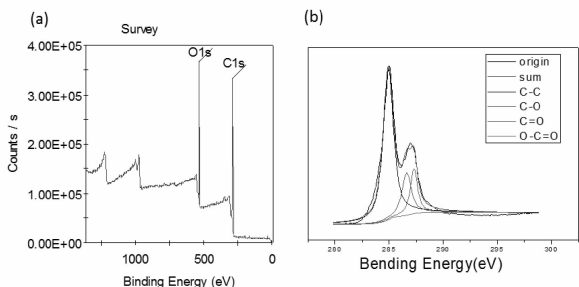


图 3 GO-SWNT-10% 的 XPS 谱图

Fig. 3 The XPS survey (left) and high-resolution (right) spectra of GO-SWNT-10%

3.2 超级电容性能测试

图 4 所示为 GO 和复合材料在不同扫速下的循环伏安图(CV),从图中可以看出,复合 SWNT 后,在不同的扫速下,其电流密度都比纯 GO 要高,这说明 SWNT 的加入,增加了复合材料的导电性,并且能防止 GO 片层之间的堆积,从而增加复合材料的电容性能。

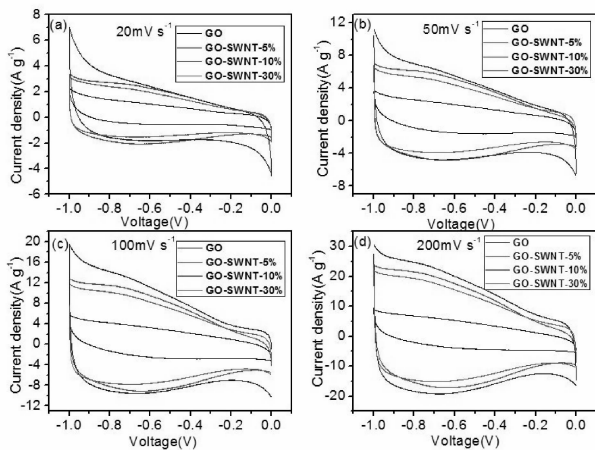


图 4 GO 与 GO-SWNT 复合材料在不同扫速下的循环伏安图

Fig. 4 CVs of GO and GO-SWNT compounds at different scan rates

图 5 为 GO 与 GO-SWNT 复合材料在不同电流密度下的恒流充放电曲线,在不同的电流密度下,GO-SWNT 复合材料的充放电电流时间都比 GO 要长,并且 GO-SWNT-10% 复合材料的放电时间最长,表明它具有最高的比容量。这说明复合 SWNT 显著提高了氧化石墨烯的电容性能,与循环伏安图的结果相一致。图 6 为不同电流密度下各材料的比电容大小,在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,GO-SWNT-10% 复合材料的比电容达到了 $155 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,是相同电流密度下 GO 的 1.9 倍 ($81.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$),并且跟其他报道过的材料相比也

具有明显的优势,如表 1 所示。

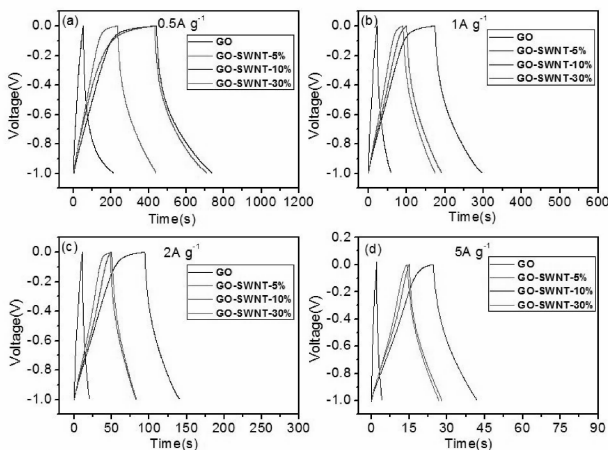


图 5 GO 与 GO-SWNT 复合材料在不同电流密度下的恒流充放电曲线图

Fig. 5 GV charge/discharge curves of GO and GO-SWNT compounds at different current densities

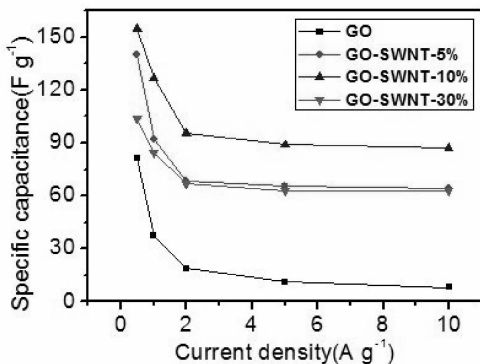


图 6 不同电流密度下 GO 与 GO-SWNT 复合材料的比电容

Fig. 6 The specific capacitances of GO and GO-SWNT compounds at different current densities

为了进一步表明 GO-SWNT 复合材料的电化学性能,我们又做了交流阻抗测试。图 7 为 GO 和 GO-SWNT 的 Nyquist 图。在高频区为一段弧形,在低频区均为直线。高频区的曲线跟材料的电荷转移电阻有关,低频区的曲线跟材料的电容性能有关。低频区的直线斜率越大,说明材料中的离子扩散速率越快,倍率性能越好^[14]。从图 7(图 7(右)为图 7(左)的局部放大图)可以看到,在低频区域,GO-SWNT 的曲线斜率都比 GO 要大,说明复合 SWNT 后,能有效减少离子扩散阻力。这主要是因为插层的 SWNT 缓解了石墨烯片层间的堆积,从而更利于电解液的传质和扩散。而在高频区,与横坐标的截距为电极材料的等效串联内阻,GO-SWNT 复合材料的内阻均小于 GO。

表 1 与相关文献中合成的材料的比电容的比较

Tab. 1 Comparison of the specific capacitance (Cs) of some related materials in the literature

item	Electrolyte	Cs(F g ⁻¹)	Ref(year)
MMSOA	6 M KOH	153	9 (2009)
N-enriched carbon/CNTs	1 M H ₂ SO ₄	100	10(2005)
Mn ₃ O ₄ /CNT	0.5 M Na ₂ SO ₄	143	11(2011)
PEI-G/CNT	1 M H ₂ SO ₄	120	12(2010)
N-doped multiwalled CNTs	6 M KOH	44.3	13(2011)
GO-SWNT-10%	6 M KOH	155	This work

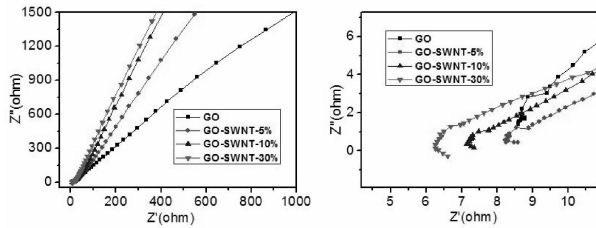


图 7 GO 与 GO-SWNT 复合材料的交流阻抗谱图

Fig. 7 Nyquist plots of GO and GO-SWNT compounds

4 结 论

以 GO 为表面活性剂分散原始的 SWNT, 通过调节 SWNT 在复合材料中的比例, 得到 GO-SWNT 复合材料, 其电容储 NT 与 GO 的质量比, 在室温下超声、冷冻干能性质都优于 GO. 在三种复合材料中, GO-SWNT-10% 复合材料电化学性能最好, 其比电容可高达 $155 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 这是由于插层于氧化石墨烯片层间的碳纳米管既能增加组分的导电性, 也能防止氧化石墨烯片层间的堆积, 增大了组分的比表面积, 从而提高了组分的比容量和倍率特性, 而 SWNT 的含量过多或过少都会影响氧化石墨烯的比电容. 这种简单的方法获得的 GO-SWNT 复合材料在能量存储装置方面有广阔的应用前景.

参考文献:

[1] Conway B E. Electrochemical supercapacitors; scientific fundamentals and technological applications [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum, 1999.

[2] Novoselov K S, Geim A K, morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306: 666.

[3] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321: 385.

[4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Lett, 2008, 8: 902.

[5] Chen J H, Jang C, Xiao S D, *et al.* Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂[J]. Nat Nanotechnol, 2008, 3: 206.

[6] Zhang L L, Zhou R, Zhao X S. Graphenebased materials as supercapacitor electrodes [J]. J Mater Chem, 2010, 20: 5983.

[7] Stolter M, Park S, Zhu Y, *et al.* Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Lett, 2008, 8: 3498.

[8] Vivekchand S R C, Chandra S R. Subrahmanyam K S, *et al.* Graphene-based electrochemical supercapacitors [J]. J Chem Sci, 2008, 120 (1): 9.

[9] Hulicova-Jurcakova D, Kodama M, Shiraishi S, *et al.* Nitrogen-Enriched nonporous carbon electrodes with extraordinary supercapacitance[J]. Adv Funct Mater, 2009, 19: 1800.

[10] Beguin F, Szostak K, Lota G, *et al.* A self self-supporting electrode for supercarpacitors prepared by one-step pyrolysis of arbon nanotube/polyacrylonitrile blend [J]. Adv Mater, 2005, 17: 2380.

[11] Cui X W, Hu F P, Wei W F, *et al.* Dense and long carbon nanotube arrays decorated with Mn₃O₄ nanoparticles elctrodes of electrochemical supercapacitors [J]. Carbon, 2011, 49: 1225.

[12] Yu D S and Dai L M. Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors [J]. J Phys Chem Lett, 2010, 1: 467.

[13] Zhang Y, Liu C G, Wen B, *et al.* Preparation and electrochemical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes[J]. Mater Lett, 2011, 65: 49.

[14] Liu C G, Yu Z N, Neff D, *et al.* Graphene-based supercapacitors with an utrahigh energy density[J]. Nano Lett, 2011, 10: 4863.