

高浓度石墨烯分散液的制备及其应用

杨 青 杨景辉*

(超细粉末国家工程研究中心,华东理工大学化工学院,上海 200237)

摘 要 在硫酸钠水溶液中通过电化学插层剥离阳极石墨棒获得了石墨插层化合物(GIC),以此为原料,在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中进一步超声剥离,制备了高浓度石墨烯分散液。结果表明:电化学插层剥离得到的 GIC 层间距较石墨的层间距大,使其易于剥离成石墨烯。石墨烯分散液浓度达到 11.47mg/mL,收率为 37%。所制超级电容器的比电容为 162F/g。

关键词 石墨插层化合物,石墨烯分散液,高浓度,超级电容器

Praperation and application of graphene dispersion with high concentration

Yang Qing Yang Jinghui

(National Engineering Research Center of Ultrafine Powder, Institute of Chemical Technology,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Graphite intercalation compounds (GIC) was achieved by electrochemical intercalation and exfoliation of graphite rod in Na_2SO_4 aqueous solution, and then with the assistance of ultrasonication, graphene dispersion in NMP was prepared using GIC as raw material. The results showed that GIC prepared by the electrochemical intercalation and exfoliation of graphite rod had larger layer space than graphite, which made GIC easy to be exfoliated into graphene. The concentration of graphene dispersion was 11.47mg/mL and the yield was up to 37%. The specific capacitance of supercapacitor was 162F/g.

Key words graphite intercalation compound, graphene dispersion, high concentration, supercapacitor

石墨烯是一种新型的二维碳纳米材料^[1],近年来,作为电化学电极材料应用于超级电容器的研究中而备受关注,石墨烯有望取代传统的活性碳材料,在电化学领域获得广泛的应用^[2]。但由于其比表面积大,片层之间容易发生聚集,影响石墨烯性能的发挥。为了防止聚集的发生,通常将石墨烯分散在有机溶剂或表面活性剂水溶液中,并且高浓度石墨烯分散液会促进石墨烯在超级电容器中的应用。但是目前报道的石墨烯分散液浓度普遍较低,分散在表面活性剂水溶液中的石墨烯浓度一般不超过 1mg/mL^[3-4],在有机溶剂中其浓度可以达到 1.2mg/mL^[5]。虽然石墨烯分散液浓度可以达到高浓度^[6],但制备过程复杂、条件苛刻、时间长。所以如何通过简单的方法在较短的时间内制备出高浓度稳定的石墨烯分散液是目前的一个难题。

在制备石墨烯的方法中,电化学法是一种绿色

简单且易重复操作的方法。电化学制备石墨烯通常以天然石墨或高定向裂解石墨(HOPG)^[7]作为阳极电极,电解液为离子液体^[8]、聚电解质^[9]、无机盐/无机酸水溶液^[10]等。由于离子液体或聚电解质的合成复杂,且副产物的分离较为困难,一般采用无机盐/无机酸作为电解质。但是从电化学剥离石墨棒得到的剥落物即石墨插层化合物(GIC)由于其片层较厚,大部分沉降在电解液的底部,悬浮的石墨烯薄片只占一小部分,因而电化学制备石墨烯的收率较低^[11]。

本研究以石墨棒为阳极,采用硫酸钠水溶液作为电解液,通过电化学插层剥离阳极石墨棒,将电解液底部的剥落物 GIC 作为制备石墨烯的前驱体,之后借助超声波的空化作用将所得 GIC 在 NMP 溶剂中进一步剥离,得到一种制备高浓度稳定的石墨烯分散液的方法,并将其应用于超级电容器。

作者简介:杨青(1990-),女,硕士研究生,主要从事碳材料的制备及应用。

联系人:杨景辉(1972-),男,博士,副研究员,主要从事超细粉末的制备及应用。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

石墨棒($\Phi=6\text{mm}$, $l=6\text{cm}$, 光谱纯), 北京晶龙特碳科技有限公司; 硫酸钠(Na_2SO_4 , 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 分析纯), 上海凌峰试剂厂。

直流电源稳压器(WYJ-3030 型), 上海熙顺电气有限公司; 超声波清洗器(CQX-40-06 型, 200W), 上海超声波仪器厂; 电化学工作站(CHI 660D 型), 上海辰华有限公司。

1.2 石墨插层化合物的制备

采用两电极剥离体系, 两根石墨棒垂直放置, 平行间距为 2cm, 以 0.5mol/L Na_2SO_4 水溶液为电解液。调至特定电压(8、10、12 和 14V)进行恒电压插层剥离, 直至阳极石墨棒剥离完毕。将剥落物过滤洗涤干燥后获得 GIC(8V、0.5mol/L)、GIC(10V、0.5mol/L)、GIC(12V、0.5mol/L)、GIC(14V、0.5mol/L), 分别记为 G1、G2、G3 和 G4。

1.3 石墨烯分散液的制备

将相同质量的 G1、G2、G3 和 G4 分别与 30mL NMP 混合(浓度 $C_G=31\text{mg/mL}$), 在水浴中超声不同时间后静置一夜, 以 2000r/min 离心 30min, 去除大颗粒未剥离物, 收集上层液体, 获得一系列石墨烯分散液。

1.4 电化学性能测试

取一定体积的石墨烯分散液, 将石墨烯、导电炭黑和粘结剂(质量分数为 60% 的聚四氟乙烯 PTFE 乳液)以 85:10:5 的质量比混合, 搅匀、加热, 调匀成浆后, 均匀涂覆于泡沫镍上, 干燥, 压片, 以微孔滤膜为隔膜, 6mol/L KOH 溶液为电解液, 将电极片组装成对称的超级电容器, 在电化学工作站(CHI 660D 型)上采用两电极体系进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 电化学插层剥离

对阳极石墨棒进行电化学插层剥离过程中, 阴离子定向移动至阳极, 由于阳极石墨棒发生氧化反应并有大量气体生成, 石墨边缘被打开, 阴离子可插入石墨层间, 剥离下来的碎片(GIC)沉降在电解液底部。

对石墨棒以及不同电化学条件下获得的 GIC 进行 XRD 分析, 结果见图 1。由图 1(a)可知, 石墨棒谱图与天然石墨的谱图相似, 在 $2\theta=26.52^\circ$ 处出

现强衍射峰, 对应于石墨的 002 衍射峰。与石墨棒谱图比较, 图 1(b)中 GIC 的 002 衍射峰强度都大幅度下降, 且变宽并向小角度偏移, 表明石墨经过插层剥离后其 002 晶面间距变大, 层间范德华力变弱。除此之外, 谱图中还有一些新峰^[12], 证明已成功实现插层。

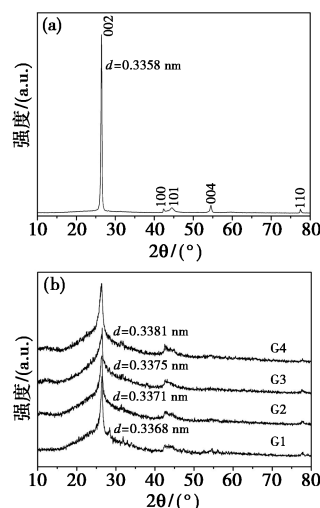


图 1 石墨棒(a)和 GIC(b)的 XRD 谱图

2.2 石墨烯分散液浓度分析

将标准石墨烯分散液按梯度稀释成不同浓度 C 的分散液, 用紫外-可见分光光计在 660nm 波长处^[13]分别测定不同浓度分散液的吸光度 A , 石英比色皿 l 为 1cm, 按 Lambert-Beer 定律绘制标准曲线, 见图 2(a)。由图可知, 石墨烯分散液表现出良好的线性行为, 拟合出吸光系数 $\alpha_{660}=3056\text{L}/(\text{g}\cdot\text{m})$ 。

按 1.3 处制备石墨烯分散液, 通过测分散液吸光度并通过标准曲线算其浓度, 结果见图 2(b)。由图可知, 与液相直接剥离石墨比较, 本方法以 GIC 为原料制备获得的石墨烯分散液浓度较高。由于长时间的超声会破坏石墨烯的尺寸, 并且超声 8h 后石墨烯分散液浓度随时间的增幅变小, 所以 8h 是最佳超声时间。超声 8h 制备石墨烯分散液, 以 G4 为原料获得的分散液浓度最大, 这可能是因为 G4 层间距最大, 更易于超声剥离成石墨烯片, 并且 G4 的电化学剥离所用时间最短。可以得出结论: G4 为最佳原料, 超声 8h 制备得到的石墨烯分散液浓度高达 11.47mg/mL, 石墨烯收率为 37% (质量分数), 这比电化学法制备的石墨烯收率高很多^[11]。将以 G4 为原料超声 8h 制备的石墨烯分散液静置沉降 1m 后, 取上层液分析, 其浓度高达 11.31mg/mL, 并且分散液底部沉淀很少, 表明高浓度的石墨烯分散液是非常稳定的。

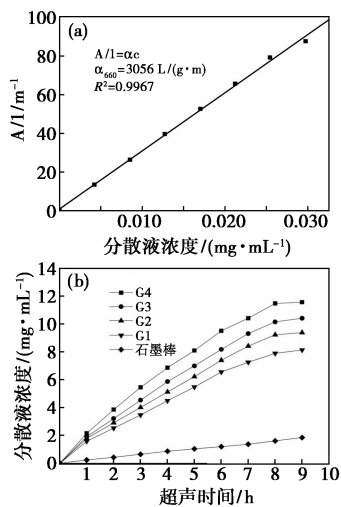


图2 石墨烯分散液的标准曲线图(a)和超声时间和不同原料对石墨烯分散液浓度的影响(b)

2.3 TEM和XPS分析

对以G4为原料超声8h制备的石墨烯分散液中的石墨烯进行形貌分析,结果见图3(a)和图3(b)。由图3(a)可知,石墨烯片呈透明的薄膜状,局部位置有折皱和卷曲,尺寸在 $1\mu\text{m}$ 左右,插图为图中石墨烯的选区电子衍射图,石墨烯片表现出良好的晶型结构^[14]。由图3(b)可知,石墨烯片具有较规则的层状结构,边缘层数约为2层,可知G4被成功剥离为石墨烯片。

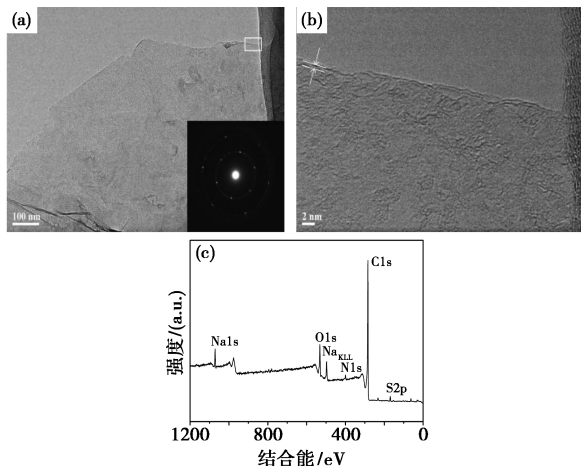


图3 试样的TEM图和XPS全谱图

[(a)石墨烯低倍数TEM图(插图是石墨烯的选区电子衍射图);
(b)石墨烯高倍数TEM图;(c)石墨烯的XPS谱图]

图3(c)为分散在NMP中的石墨烯样品烘干后的XPS全谱图。由图可知,样品中含有少量的N以及Na、S元素,可认为是NMP溶剂残留下的以及电化学插层引入的。样品主要含有C、O两种元素,C/O原子比值为8.8。虽然石墨烯样品引入了部分含氧基团,但没有经过任何的还原处理,其C/O原

子比值要比还原氧化石墨烯(rGO)略高^[15],本方法制备的石墨烯含氧量较氧化还原法的少。

2.4 电性能分析

将高浓度石墨烯分散液(11.47mg/mL)应用于超级电容器,按1.4组装测试。电极材料在不同电压扫描速率下的循环伏安(CV)曲线见图4(a)。由图可知,其CV曲线呈近似矩形对称,显示出该电极具有优良的双电层特征。随电压扫描速率的增大,矩形曲线所包围的面积在逐渐增大。在低扫描速率 10mV/s 下呈现较好的矩形性,说明在小电流放电条件下,电极具有较好的可逆性,在 150mV/s 的大扫描速率下仍然保持较好的矩形对称性,说明其功率性能良好。

样品在电流密度 500mA/g 下的恒电流充放电曲线见图4(b)。由图可知,在充放电过程中,电容器的电压随充放电时间变化而线性增加或降低,这是典型的双电层电容特性。在 500mA/g 的充放电条件下,比电容为 162F/g 。

图4(c)为 $0.01\text{Hz}\sim 100\text{kHz}$ 范围内,石墨烯片电极的交流阻抗谱图。由图可知,在高频区,表现为一个半圆,主要是石墨烯片颗粒间的电阻造成。低频区,近似垂直于横坐标,说明电容性能良好。由于制备超级电容器电极材料使用的是石墨烯分散液而不是石墨烯粉末,使石墨烯片层状态良好,不发生结块团聚,因而制备的超级电容器电容性能比较好。

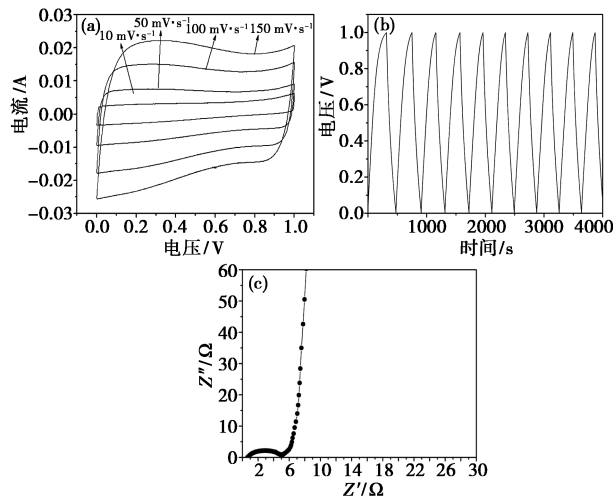


图4 样品-3的电性能变化图

[(a)CV曲线图;(b)恒电流充放电曲线图;(c)交流阻抗谱图]

3 结论

与液相直接剥离普通石墨粉相比,本方法首先使用电化学插层剥离获得G4,以此为原料在NMP

中进一步超声剥离,超声 8h 获得了高浓度稳定的石墨烯分散液,浓度为 11.47mg/mL,石墨烯收率达到 37%,所制备的石墨烯尺寸在 1 μ m 左右,且其晶型结构较为完整。所制超级电容器比电容约为 162F/g。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Zhang L L, Zhou R, Zhao X S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Journal of Material Chemistry, 2010, 20(29): 5983-5992.
- [3] Lotya M, King P J, Khan U, et al. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions[J]. ACS Nano, 2010, 4(6): 3155-3162.
- [4] Guardia L, Fernandez-Merino M J, Paredes J I, et al. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants[J]. Carbon, 2011, 49(1): 1653-1662.
- [5] Khan U, O'Neill A, Lotya M, et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene[J]. Small, 2010, 6(7): 864-871.
- [6] Khan U, Porwal H, O'Neill A, et al. Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration[J]. Langmuir, 2011, 27(15): 9077-9082.
- [7] Su C Y, Lu A Y, Xu Y P, et al. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation[J]. ACS Nano, 2011, 5(3): 2332-2339.
- [8] Lu J, Yang J X, Wang J Z, et al. One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids[J]. ACS Nano, 2009, 3(8): 2367-2375.
- [9] Wang G X, Wang B, Park J, et al. Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation[J]. Carbon, 2009, 47(14): 3242-3246.
- [10] Parvez K, Wu Z S, Li R J, et al. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(16): 6083-6091.
- [11] 朱龙秀, 李英芝, 赵昕, 等. 电化学法制备石墨烯及其导电特性[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(8): 1804-1808.
- [12] 张艳. 石墨插层化合物的可控合成及表征[D]. 太原: 太原理工大学, 2009.
- [13] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. Nat Nano, 2008, 3(9): 563-568.
- [14] Feng H B, Cheng R, Zhao X, et al. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide[J]. Nat Commun, 2013, 4(1): 1539-1545.
- [15] Li D, Müller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nat Nano, 2008, 3(2): 101-105.

收稿日期: 2017-01-30

上海高研院等在氧化石墨烯框架膜研究中取得进展

近日,中国科学院低碳转化科学与工程重点实验室暨中科院上海高等研究院-上海科技大学低碳能源联合实验室在自组装制备氧化石墨烯框架复合膜用于气体小分子筛分研究中取得进展。

单层氧化石墨烯(GO)堆垛形成的二维层间纳米通道可用于尺寸筛分。由于具有材料易得、制备简单和性能优越等特点,GO基膜已迅速成为当今膜科学与技术前沿的一项重要和热门课题,分离对象涵盖气体、液体和脱盐等领域。随着研究深入,GO基膜凸显两个主要问题,一是如何精确调控二维通道大小以适应不同对象(特别是小分子)的分离需求;二是如何有效增强层间作用力和强度,提升膜的可用性。

GO基膜与分子筛膜等具有内部强相互作用不同,其体相主要为 π - π 键和氢键等弱作用力,膜机械强度低,且客体分子在分离时可以轻易扩大层间距,从而影响分离性能和稳定性。增强碳层间的作用力最直接有效的办法是以GO含氧基团为“锚点”,通过交联分子对GO碳层进行共价桥连,从而形成层间距均一的氧化石墨烯

框架(GOFs)。为同时达到控制层间距满足小分子筛分的目的,交联分子需拥有多活性基团,且尺寸越小越有利于层间距控制。

在该研究中,研究员孙予罕、曾高峰团队选择了具有双 NH_2 和 $\text{C}\equiv\text{S}$ —多活性终端,分子骨架仅有3原子,且具有弱还原性的硫脲(TU)作为交联分子。为获得均质连续的GOF复合膜,该团队首先通过载体表面嫁接的活性基团与GO反应,在载体上固定单层GO;再由TU、GO经脱水缩合和亲核加成反应,在载体上实现周期性组装形成均质TU-GOF复合膜,首次实现层层自组装。通过条件控制,TU-GOF膜的层间距可精确调控,膜厚可控制在数十纳米。表征结果证实,TU对碳层的固定作用极大抑制了膜在分离介质中的溶胀变形,显著增强了膜的机械稳定性。分离结果表明,TU-GOF膜对 H_2 具有高选择性,如 H_2/CO_2 、 H_2/N_2 和 H_2/CH_4 理想选择性达 ~ 200 , H_2 渗透速率为 $10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。这是GO基膜首次基于二维层间筛分实现 H_2 高效分离,且性能远高于聚合物膜的Robeson上限,也优于大部分无机膜。(新型)