

科学研究

超级电容石墨烯纸电极渗流及其储能性能研究

帅骁睿 杨仕玲 杨化超 吴声豪 段良平

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室,杭州 310027)

摘 要 以水合肼为还原剂,通过化学还原氧化石墨烯及真空抽滤制备柔性石墨烯纸,并将石墨烯纸制得超级电容电极材料。采用扫描电子显微镜、高倍率透射电子显微镜等手段对样品进行形貌结构表征。采用格子玻尔兹曼方法(LBM),对石墨烯纸孔隙结构中的电解液渗流特性进行数值模拟分析,并研究电解液渗流压力对储能性能的影响。结果表明,在电解液渗流压力从 100kPa 增大至 500kPa 条件下,石墨烯纸的润湿率由 27.08% 提高至 85.44%,石墨烯纸的储能比电容达到 158F/g。

关键词 石墨烯纸,超级电容,渗流压力,润湿,电容

Research on the penetration and electrochemical energy storage of graphene paper electrode for supercapacitor

Shuai Xiaorui Yang Shiling Yang Huachao Wu Shenghao Duan Liangping

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The graphene paper was fabricated via the hydrate chemical reduction of graphene oxide and vacuum filtration method. The as-prepared samples were investigated by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, etc. Lattice boltzmann simulation was conducted to explore the electrolyte penetration in the graphene paper. The influence of electrolyte penetration pressure on the electrochemical energy storage was also studied. The results indicated that the saturation of graphene paper increased from 27.08% to 85.44% when the penetration pressure changed from 100kPa to 500kPa. Furthermore, the electrode wetted under penetration pressure of 500kPa exhibited a high capacitance of 158F/g.

Key words graphene paper, supercapacitor, penetration pressure, wettability, capacitance

超级电容通过电解液离子在电极材料表面的静电吸附形成双电层进行物理储能^[1-2]。根据双电层储能原理,超级电容的比电容很大程度上取决于电极材料的比表面积;其次,电极材料良好的润湿性是比表面积有效利用的关键条件^[3-4]。

石墨烯纸作为一种柔性石墨烯薄膜材料,具有优异的物理和化学性能,成为电极材料研究的热点^[5-6]。然而在制备过程中,石墨烯片层间强烈的范德华力使得石墨烯片发生堆叠和团聚,影响电解液的渗流和电极材料的有效润湿^[7-8]。因此,石墨烯纸比表面积利用率受限,导致储能性能的下降。Yang 等^[9]测试了不同厚度石墨烯纸的电化学性能,结果

表明当厚度从 317nm 增大至 1.3nm 条件下,石墨烯纸电容衰减率高达 82%。

近年来,许多研究通过改变石墨烯纸自身形貌结构,以达到减少石墨烯堆叠和团聚的目的。Su 课题组^[10]利用聚甲基丙烯酸甲酯作为模板,通过高温焙烧制备了大孔石墨烯纸,增大了材料的比表面积,有效提升了材料的比电容量。Ervin^[11]采用等离子体蚀刻制备了多孔石墨烯纸,通过缩短离子扩散路径,提高了电容器功率密度和倍率性能。Niu 等^[12]通过高压化学还原制备了泡沫状石墨烯纸,有效防止了石墨烯片的团聚,电极材料的比电容量得到显著提升。另一方面,电解液的渗流特性对电极材料

润湿性和其储能性能的影响鲜有人关注。

本研究采用水合肼还原氧化石墨烯制备石墨烯纸,利用各种表征手段对其形貌和结构进行分析。采用格子玻尔兹曼方法(LBM)对石墨烯纸孔隙结构中的电解液渗流过程进行数值模拟,研究了电解液渗流压力对石墨烯纸超级电容储能性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

水合肼溶液(质量分数 85%)、氨水(质量分数 25%)、去离子水、氢氧化钾溶液(KOH,浓度 6mol/L),国药集团化学试剂有限公司;镍箔(厚度 30 μ m),昆山德斯科有限公司;高压氮气(纯度 99.99%),杭州今工特种气体有限公司;滤膜(HNWP04700 型),密理博中国有限公司。

超声震荡仪(SK2200HP 型),上海科导超声仪器有限公司;油浴锅(HH-WO 型),金坛市科杰仪器厂;真空抽滤机(DZ400-ZD 型),郑州长城科学仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,SU-70 型),日本 hitachi 公司;高倍率透射电子显微镜(HR-TEM,Tecnai G2 F30 S-Twin 型),荷兰 FEI 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS,VG ESCALAB MARK II 型),英国 VG Scientific 公司;电化学工作站(PG-STAT302N 型),瑞士万通中国有限公司。

1.2 样品的制备

首先通过改良的 Hummer's 法制备氧化石墨粉末^[13]。定量称取氧化石墨粉末,采用超声震荡仪(SK2200HP 型,上海科导超声仪器有限公司)在去离子水中超声震荡 2h,得到浓度为 0.25g/L 的氧化石墨烯分散液。往氧化石墨烯分散液中加入水合肼溶液,氧化石墨粉末和水合肼的质量配合比为 7:10。加入氨水调节溶液 pH=10,将混合后的溶液采用油浴锅(HH-WO 型,金坛市科杰仪器厂)95℃油浴加热 2h。待反应结束后,采用真空抽滤机(DZ400-ZD 型,郑州长城科学仪器有限公司)真空抽滤并收集产物。最后在空气中自然干燥,即制得石墨烯纸。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM,SU-70 型,日本 hitachi 公司)、高倍率透射电子显微镜(HR-TEM,Tecnai G2 F30 S-Twin 型,荷兰 FEI 公司)分析石墨烯纸的形貌与结构。采用 X 射线光电子能谱仪

(XPS,VG ESCALAB MARK II 型,英国 VG Scientific 公司)获取样品的元素组成信息。采用电化学工作站(PGSTAT302N 型,瑞士万通中国有限公司)对石墨烯纸电极材料进行超级电容器的循环伏安曲线(CV)测试,电压范围为 0~1V,在电容器装配过程中,以镍箔为集流体,KOH 溶液为电解液。

模拟测试。采用 LBM 中的 Shan-Chen 伪势 D2Q9 模型对石墨烯纸孔隙结构中的电解液渗流过程进行数值模拟分析。采用随机四参数法构造石墨烯纸的孔隙结构模型。电解液与空气两相间的相互作用系数设置为 2.0。石墨烯固体壁面与电解液和空气 2 组分间的相互作用系数分别设置为 -0.05 和 0.05,收敛精度设置为 1×10^{-6} 。

石墨烯纸加压润湿。通过渗流加压装置对石墨烯纸进行加压润湿。渗流加压装置包括 4 个部分:高压氮气瓶、盛液瓶、气压表和密封装置。将高压氮气瓶产生的氮气作为压力源,调节气压大小控制电解液在石墨烯纸中的渗流及润湿程度。测试过程中压力大小设置为 100~500kPa。每次加压时间为 2h,确保电解液有充分的时间渗入电极材料。加压过程中,将滤膜置于石墨烯纸上起缓冲作用。

石墨烯纸的润湿率计算见式(1)。

$$S_e = \frac{V_e}{V_g} \times 100\% \quad (1)$$

式中, S_e 为石墨烯纸的润湿率,%; V_e 为石墨烯纸孔隙结构中电解液的体积, m^3 ; V_g 为初始状态下石墨烯纸孔隙结构中空气的体积, m^3 。

电极材料的质量比电容^[14]计算,见式(2)。

$$C_g = \frac{\int IdV}{v \times \Delta V \times m} \quad (2)$$

式中, I 为瞬态响应电流,A; v 为电压扫描速度,V/s, ΔV 为电压工作窗口,V; m 为单片电极材料质量,g; C_g 为单片电极材料质量比电容,F/g。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯纸形貌分析

石墨烯纸形貌见图 1。从图可以看出,制得的石墨烯纸表面平整,类似于薄膜状结构,带有较为明显的金属光泽。石墨烯纸可弯曲折叠,说明材料在还原后保持了良好韧性,为后续的电解液渗流加压实验提供了稳定的机械强度。



图 1 石墨烯纸形貌图

2.2 XPS 分析

石墨烯纸的 XPS 谱图见图 2。从图可以看出,制得的石墨烯纸碳峰(C 1s)强度远高于氧峰(O 1s)强度,说明经过水合肼溶液还原后,材料的氧含量明显减少,C/O 原子比增大,将谱图中的碳峰和氧峰面积进行积分计算,可得石墨烯纸的 C/O 的比约 1:12,远高于有关文献中氧化石墨烯的 C/O 比(约 1:2~1:3),充分证实了石墨烯纸得到了有效的还原^[15-16]。

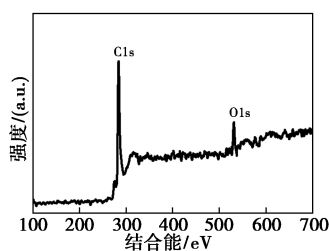


图 2 石墨烯纸的 XPS 谱图

2.3 SEM 分析

石墨烯纸断面的 SEM 图见图 3。从图可以看出,通过真空抽滤后石墨烯纸的厚度控制在微米级别,在厚度方向上,由于范德华作用力的存在,石墨烯片层表现为层状随机堆叠结构,形成了大量可用于电解液离子吸附的微纳孔隙结构;其次,仔细观察可以发现石墨烯表面存在褶皱,一定程度上加剧了团聚现象。

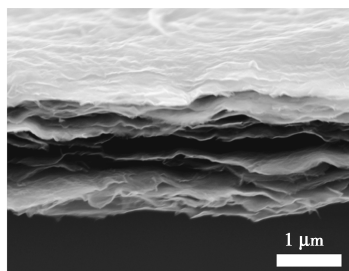


图 3 石墨烯纸断面的 SEM 图

2.4 HR-TEM 分析

石墨烯纸的 HR-TEM 图见图 4。从图可以看

出,每片石墨烯由多层单个碳原子层堆叠而成。通过测量计算,可以得出相邻的单层石墨烯间距约 0.358 nm,符合石墨烯材料的典型特征^[17]。

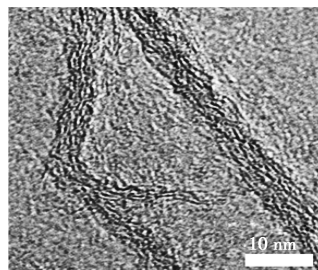


图 4 石墨烯纸的 HR-TEM 图

2.5 电解液渗流数值分析

在电解液渗流压力为 500 kPa 条件下,电解液在石墨烯纸厚度方向的渗流图见图 5。从图可以明显观察到电解液渗流较为畅通,石墨烯纸孔隙结构中的空气进一步被驱替,在稳定平衡状态下,石墨烯纸的润湿率高达 85.44%。从以上结果可以看出,对内部具有复杂孔隙结构的石墨烯纸而言,通过施加外部压力可以更大程度地克服复杂孔隙结构中的流动阻力,进而促进电解液在石墨烯纸中的渗流。因此,增大电解液的渗流压力可以有效提高石墨烯纸的润湿程度。

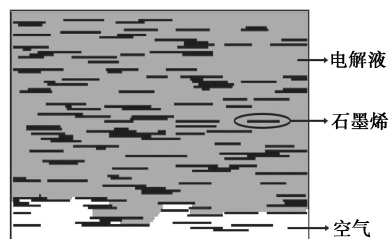


图 5 电解液在石墨烯纸厚度方向的渗流图

2.6 循环伏安分析

理想的超级电容储能为可逆的物理吸附过程,相应的 CV 曲线应该呈现矩形^[18]。在低电压扫描速度为 50 mV/s 条件下,润湿后的石墨烯纸的 CV 曲线见图 6。从图可以看出,不同电解液渗流压力条件下,石墨烯纸的 CV 曲线都近似矩形,说明石墨烯纸经过不同压力润湿后均体现出良好的双电层电容特性,根据公式(2)可得,当渗流压力分别为 100 kPa、300 kPa 和 500 kPa 条件下,石墨烯纸比电容分别为 113 F/g、134 F/g 和 158 F/g。可见,增大电解液渗流压力,可以较大程度促进电解液在复杂孔隙结构中的渗流和提高电极材料的润湿程度,从而提高电极材料的比电容值。

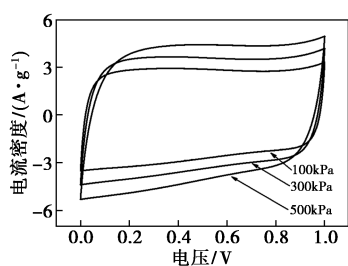


图 6 石墨烯纸超级电容的 CV 曲线图

3 结论

以水合肼为还原剂,依次通过化学反应以及真空抽滤制备了薄膜状的柔性石墨烯纸。制得的石墨烯纸含有复杂的孔隙结构,具有随机堆叠特性并存在团聚现象,在渗流压力为 500kPa 条件下,石墨烯纸的润湿率可提高至 85.44%,比电容值高达 158F/g。电解液在渗流过程中压力越大,更容易克服流动阻力,石墨烯纸孔隙结构能被电解液更充分地润湿,从而提高了石墨烯纸超级电容的储能性能。

参考文献

- [1] Liu L, Niu Z, Chen J. Unconventional supercapacitors from nanocarbon-based electrode materials to device configurations [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(15): 4340-4363.
- [2] Zhang L L, Zhao X. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [3] Qi J L, Wang X, Lin J H, et al. A high-performance supercapacitor of vertically-oriented few-layered graphene with high-density defects [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(8): 3675-3682.
- [4] Shuai X, Bo Z, Kong J, et al. Wettability of vertically-oriented graphenes with different intersheet distances [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(5): 2667-2675.
- [5] Liu F, Song S, Xue D, et al. Folded structured graphene paper for high performance electrode materials [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(8): 1089-1094.
- [6] Chee W, Lim H, Zainal Z, et al. Flexible graphene-based supercapacitors: a review [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(8): 4153-4172.
- [7] Yang X, Zhu J, Qiu L, et al. Bioinspired effective prevention of

restacking in multilayered graphene films: towards the next generation of high-performance supercapacitors [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(25): 2833-2838.

- [8] Shao Y, El-Kady M F, Wang L J, et al. Graphene-based materials for flexible supercapacitors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(11): 3639-3665.
- [9] Yang J, Zou L. Graphene films of controllable thickness as binder-free electrodes for high performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130: 791-799.
- [10] Su D. Macroporous 'bubble' graphene film via template-directed ordered-assembly for high rate supercapacitors [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(57): 7149-7151.
- [11] Ervin M H. Etching holes in graphene supercapacitor electrodes for faster performance [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(23): 234002-234006.
- [12] Niu Z, Chen J, Hng H H, et al. A leavening strategy to prepare reduced graphene oxide foams [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(30): 4144-4150.
- [13] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [14] Bo Z, Zhu W, Ma W, et al. Vertically oriented graphene bridging active-layer/current-collector interface for ultrahigh rate supercapacitors [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(40): 5799-5806.
- [15] Fan Z J, Kai W, Yan J, et al. Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, 5(1): 191-198.
- [16] Li J, Xiao G, Chen C, et al. Superior dispersions of reduced graphene oxide synthesized by using gallic acid as a reductant and stabilizer [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(4): 1481-1487.
- [17] Soin N, Roy S S, Lim T H, et al. Microstructural and electrochemical properties of vertically aligned few layered graphene (FLG) nanoflakes and their application in methanol oxidation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(3): 1051-1057.
- [18] Liu C, Yu Z, Neff D, et al. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(12): 4863-4868.

收稿日期: 2017-09-05

修稿日期: 2018-10-16