

开发与应用

商业化石墨烯材料在超级电容器中的应用研究

杨 波¹ 伍俊霖^{2*} 刘文宝² 姜宝正²

(1.长安新能源汽车科技有限公司动力开发部,重庆 401120;
2.清华大学深圳研究生院,深圳 518055)

摘 要 将两款商业化石墨烯材料用于超级电容器中,考察材料的结构特性及应用方式对超级电容器性能的影响。结果表明:对于高比表面积石墨烯材料,因堆叠团聚问题导致极片过于致密,影响电解液渗透和有效利用面积,因此单独作为活性材料使用不能带来性能提升。而高电导率、比表面积适中的石墨烯材料,则适合作为活性炭电极的导电添加剂,可促进电荷传输和电解液离子扩散,提高电极比电容和功率特性;在 0.5A/g 电流密度下,该电极在有机电解液中的比电容值可达 64.7F/g,即使在 4A/g 的高倍率条件下,性能相比低倍率也未出现明显下降,综合表现优于纯活性炭材料制作的电极。

关键词 超级电容器,石墨烯,活性炭,电极材料,添加剂

Application of commercialized graphene material for supercapacitor

Yang Bo¹ Wu Junlin² Liu Wenbao² Jiang Baozheng²

(1.Business Division of Chang'an New Energy Auto,Chongqing 401120;
2.Graduate School at Shenzhen,Tsinghua University,Shenzhen 518055)

Abstract Two commercialized graphene materials were used in supercapacitor to investigate the effect of their structure and application methods on the supercapacitor performance. The results showed that graphene materials with high specific surface area used as active material had no obvious advantages in performance due to the problems of too dense electrode plate caused by stacking agglomeration, affecting the electrolyte penetration and effective usage of the area. However, graphene materials with high conductivity and moderate specific surface area were suitable for activated carbon electrode using as conductive additives, which can promote the charge transport and electrolyte ion diffusion, improved the specific capacitance and power characteristics of the electrode. The specific capacitance of electrode with graphene addition reached 64.7F/g in organic electrolyte at a current density of 0.5A/g. Even under the high rate of 4A/g, sharp capacitance loss was not observed compared to low rate case. The total performance of graphene-contained electrode was better than that of activated carbon electrode without it.

Key words supercapacitor, graphene, active carbon, electrode material, additive agent

超级电容器^[1-4]是一种性能介于传统电容器和二次电池之间的新型储能器件,具有功率特性好、循环寿命长、温度适应性强等优点。制约超级电容器性能的关键因素在于电极材料,虽然商品化超级电容器使用的活性炭(AC)^[5-7]双电层储能特性良好,但是受电导率、比表面积等的影响,电容器比能量与比功率指标还有待进一步提升。

石墨烯^[8-11]具有优异的电学、力学性能和高的比表面积等特点,成为超级电容器极具发展潜力的

电极材料选择^[12-15],已引起国内外众多学者的研究关注。然而该材料究竟应该具备何种结构特性才适合于超级电容器电极体系,又该选择何种方式(活性材料或导电添加剂)加以应用?目前产业和学术界对上述问题的认识并不清晰,导致对该材料的评价褒贬不一。

本研究选择了两款具有代表性的商业化高导石墨烯材料用于制作超级电容器电极,初步考察了这些材料的结构特性及应用方式对超级电容器性能的

基金项目:国家自然科学基金(51102139);深圳科技计划项目(JC201105201100A);深圳市学科布局项目(JCYJ20160301154114273)

作者简介:杨波(1980-),男,本科,中级工程师,长安新能源汽车科技有限公司动力开发部电池总工程师。

联系人:伍俊霖(1992-),男,硕士,清华大学深圳研究生院工程师,研究方向为储能材料。

影响。这对于石墨烯材料选型及其在超级电容器中的应用,具有一定的经验借鉴和理论指导意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨烯 1[#] (G1)和 2[#] (G2)分别购自苏州碳丰石墨烯科技有限公司和合肥微晶材料科技有限公司,主要性能参数见表 1。活性炭(AC,YP50),上海汇平化工有限公司;纳米碳黑(SP,Super P),上海汇平化工有限公司;羧甲基纤维素钠(CMC),深圳好电科技有限公司;丁苯橡胶(SBR,40%固含量),深圳好电科技有限公司;有机电解液(DLC301),深圳新宙邦科技股份有限公司。

表 1 厂家提供的石墨烯材料理化参数

参数	G1	G2
纯度/%	≥99	>99.9
粒径/μm	—	3~25
厚度/nm	1~10	<10
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≥1200	100~150
电导率/(S·m ⁻¹)	一般	>30000

扫描电子显微镜(SEM,S4800 型),日本日立株式会社;手套箱[MBRAUN UNIlab Plus,1950mm(W)×780mm(D)×920mm(H)],德国布劳恩公司;LAND 测试仪,武汉巴特锐公司。

1.2 电极与电容器制作

将 AC、G1(或 G2)、SP、CMC 和 SBR 按质量比 7:1:1:0.5:0.5 混合均匀后,加入去离子水,制成粘稠状浆料;然后均匀涂敷在腐蚀铝箔表面,再冲压成片;于 60℃下真空干燥 24h,得到石墨烯做添加剂的电极。作为对比,将 AC、SP、CMC 和 SBR 按质量比 8:1:0.5:0.5 混合调浆后制成纯 AC 电极。

在充满氩气的手套箱中,取两片质量接近的电极片,中间夹一层玻璃纤维隔膜,滴入有机电解液,组装成扣式对称型超级电容器。

1.3 材料表征与性能测试

采用日立 S4800 扫描电子显微镜观察材料的微观形貌。采用 LAND 测试仪对所制作的超级电容器进行恒流充放电测试,电压范围为 0~2.7V。电极比电容量(C)根据公式(1)计算^[16-17]:

C = (2 × I × Δt)/(w × ΔV) (1)

式中,C 为电极比容量,F/g;I 为放电电流,mA;Δt 为放电时间,s;w 为电极片扣除集流体后的重量,mg;ΔV 为放电电压,V。

采用 CHI660A 电化学工作站测试开路电压下的交流阻抗,频率范围为 0.01~10⁵ Hz,振幅为 5mV。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯形貌表征

图 1 是 AC 与两款石墨烯(G1、G2)的 SEM 图。从图中可以看到,AC 为纳米级球形小颗粒,存在一定的二次团聚。G1、G2 两款石墨烯为少层堆叠、聚集的片层结构,一般认为是材料表面所含基团的范德华力相互作用引起的^[18];薄片尺寸大小不一,取向分布杂乱无序,且存在一定的卷曲和褶皱现象,尤其是 G2。这种起伏的褶皱可以减少体系的自由能,维持热力学稳定性^[19]。

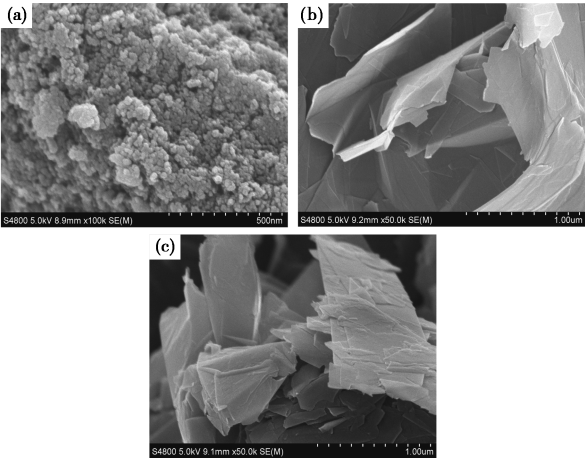


图 1 不同材料的 SEM 图
[(a) AC;(b) G1;(c) G2]

2.2 石墨烯作活性材料分析

根据表 1 的数据,G1 具有相对较高的比表面积,因此首先考察其单独用作活性材料的效果。图 2 是纯 G1 电极的充放电曲线。由图可见,该电极的电容特性很差,曲线的线性波动较大,计算得知循环期间的比电容值始终不到 5F/g。图 3 为纯 G1 制作电极的表面形貌 SEM 图,由图可见,极片表面非常致密,可能是由大量的石墨烯密集堆叠所致,这

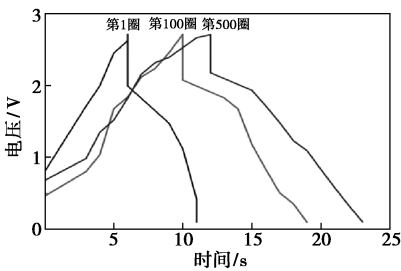


图 2 纯 G1 制作电极的充放电曲线

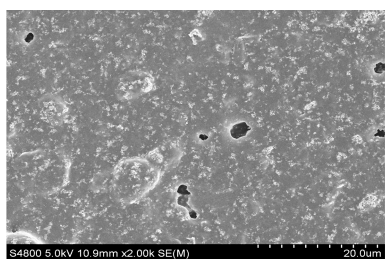


图 3 纯 G1 制作电极的表面形貌 SEM 图

样的结构不利于电解液的渗透,降低了有效利用的面积。可见,如果不能采取有效的加工手段解决石墨烯的团聚问题,其高比表面积特性并不能带来高的比电容发挥。需要说明的是,这里选用的只是比表面积在 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 左右的石墨烯材料,如果将该指标提高到与目前商业化活性炭接近的水平,其加工困难性可能更加突出。

2.3 石墨烯作电极添加剂分析

进一步将石墨烯 G1、G2 分别作为添加剂加入到 AC 电极中(分别标注为 G1ad 和 G2ad)。图 4 是各款电极的充放电曲线(电流密度为 $0.5\text{A}/\text{g}$)。从图中可以看到,AC 电极的充放电曲线具有良好的三角对称关系,体现了双电层电容特征。而添加了石墨烯后电极的充放电曲线并非完全线性,可能是产生了部分赝电容。根据公式(1)计算得出 G1ad 电极比电容仅 $53.1\text{F}/\text{g}$,而 G2ad 电极比电容达到 $64.7\text{F}/\text{g}$,优于 AC 电极的 $57.9\text{F}/\text{g}$ 。G2 具有高的电导率,且比表面积适中,不会引起大面积团聚问题,因此该材料适合用作导电添加剂。而 G1 的特点基本上与 G2 相反,少量添加反而损害了电极性能。

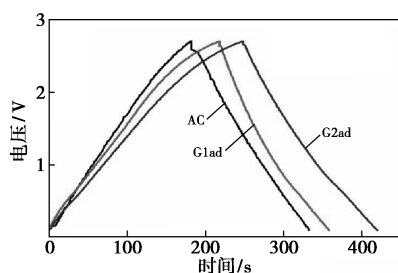


图 4 不同电极的充放电曲线

2.4 G2ad 电极的性能考察

因此,重点考察 G2ad 电极。图 5 和图 6 直接对比了 AC 电极和 G2ad 电极的倍率性能。从图 5 的放电比电容变化趋势可以看到,随着电流密度的提高,G2ad 电极比电容值并未明显下降,且在不同电流密度下性能均优于 AC 电极。尤其是 $4\text{A}/\text{g}$ 时,其比电容达到 $57.1\text{F}/\text{g}$,远高于 AC 电极的 $46.9\text{F}/\text{g}$ 。而且从图 6 中看出,G2ad 电极的放电极

压降也比 AC 电极小。这主要得益于 G2 优异的导电性质,其作为添加剂使用,增强了电极中的电荷传递,进而改善了电极的倍率性能。

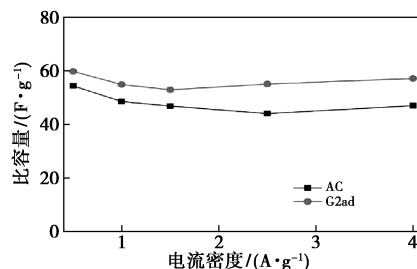


图 5 不同电极放电比电容随电流密度的变化曲线

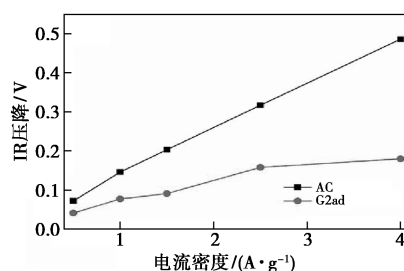


图 6 不同电极放电电压降随电流密度的变化曲线

图 7 为电容器开路电压下的交流阻抗图(插图或部分放大图)。图中高频区不太明显的半圆与实轴的交点代表了等效串联电阻,主要包括电解液电阻、电极材料本身的内阻以及电极材料与集流体之间的接触内阻^[19];中频区斜线为 Warburg 扩散区域^[20-21];低频区近垂线体现了电极电容主要由双电层电荷储存所贡献。相对于 AC,G2ad 不仅等效串联电阻更低,而且离子扩散距离更短,有利于电解液的充分浸润与渗透,因此其电极具有更好的快速响应能力。

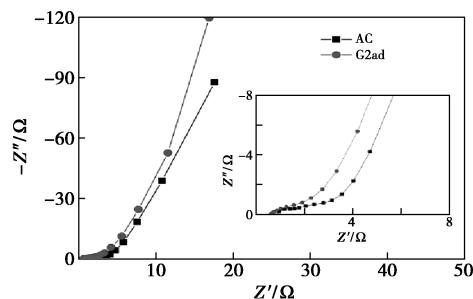


图 7 不同电极的交流阻抗谱图

3 结论

考察了两款商业石墨烯在超级电容器中的应用效果,总结了石墨烯材料的实践应用经验。总体上来看,高比表面积虽然是对超级电容器活性材料

的基本要求,但是如果不能克服因堆叠团聚引起的加工问题,单独将石墨烯用作活性材料并不能带来性能提升,反而会导致高成本。而若选择一些具有高导特性但比表面积适中的石墨烯,作为添加剂与传统电极材料活性炭混合使用,对电极倍率性能具有较好的改善效果,因此这种应用方式相对更为合适。

参考文献

- [1] 陈英放,李媛媛,邓梅根.超级电容器的原理及应用[J].电子元件与材料,2008(4):6-9.
- [2] 赵雪,邱平达,姜海静,等.超级电容器电极材料研究最新进展[J].电子元件与材料,2015,34(1):1-8.
- [3] 张熊,孙现众,马衍伟.高比能超级电容器的研究进展[J].中国科学:化学,2014,44(7):1081-1096.
- [4] Chen T, Dai L. Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors[J]. Materials Today, 2013, 16 (7/8): 272-280.
- [5] Yin J, Zhu Y, Yue X, et al. From environmental pollutant to activated carbons for high-performance supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2016, 201: 96-105.
- [6] 侯敏,邓先伦,孙康,等.超级电容器用活性炭电极材料研究进展[J].生物质化学工程,2015,49(3):59-64.
- [7] 邢宝林,谏伦建,张传祥,等.中低温活化条件下超级电容器用活性炭的制备与表征[J].煤炭学报,2011,36(7):1200-1205.
- [8] Wang B, Qin Y, Tan W, et al. Smartly designed 3D N-doped mesoporous graphene for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Electrochim Acta, 2017, 241: 1-9.
- [9] 苏鹏,郭慧林,彭三,等.氮掺杂石墨烯的制备及其超级电容性能[J].物理化学学报,2012,28(11):2745-2753.
- [10] 滕柳梅.石墨烯在超级电容器中的应用研究进展[J].材料导报,2016,30(S1):197-200+208.
- [11] 李丹,刘玉荣,林保平,等.超级电容器用石墨烯/金属氧化物复合材料[J].化学进展,2015,27(4):404-415.
- [12] 左志中,梁遼,叶江海,等.超级电容器用石墨烯纳米片的制备及性能[J].电子元件与材料,2012,31(3):16-19.
- [13] 陈涛.石墨烯基电极材料在柔性全固态超级电容器中的研究进展[J].应用化学,2018,35(3):259-271.
- [14] 吴双泉,何传新,卓海涛,等.碳纳米管和碳微米管的结构、性质及其应用[J].深圳大学学报(理工版),2013,30(1):1-11.
- [15] 赵冬梅,李振伟,刘领弟,等.石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J].化学学报,2014,72(2):185-200.
- [16] Bo Z, Wen Z, Kim H, et al. One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal [J]. Carbon, 2012, 50: 4379-4387.
- [17] 黄博,孙现众,张熊,等.活性炭基软包装超级电容器用有机电解液[J].物理化学学报,2013,29(9):1998-2004.
- [18] 刘奕,赵玉亮,高兆芬,等.石墨烯纳米片的简易合成及其超级电容性能研究[J].无机材料学报,2013,28(6):611-615.
- [19] 张勇,陈腾飞,张建,等.石墨烯的制备及其超级电容性能[J].北京科技大学学报,2014,36(7):931-937.
- [20] Zhi L, Li T, Yu H, et al. Hierarchical graphene network sandwiched by a thin carbon layer for capacitive energy storage [J]. Carbon, 2017, 113: 100-107.
- [21] Wang H, Zhi L, Liu K, et al. Thin-sheet carbon nanomesh with an excellent electrocapacitive performance[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25, 5420-5427.

收稿日期:2018-04-08

修稿日期:2018-05-16

天津工业生物所在代谢工程改造谷氨酸棒杆菌生产 *L*-半胱氨酸方面取得新进展

L-半胱氨酸是一种重要的含硫氨基酸,广泛应用于食品、医药和化妆品等领域,具有广阔的应用前景。目前,*L*-半胱氨酸仅能通过毛发水解的方法生产,然而该工艺具有高污染和低得率等缺点,限制了 *L*-半胱氨酸的大规模生产。近年来,随着合成生物学技术的不断发展,利用微生物发酵法生产 *L*-半胱氨酸的研究引起了广泛关注。然而由于 *L*-半胱氨酸复杂的代谢途径和严谨的调控作用,通过微生物发酵法生产 *L*-半胱氨酸的产量和得率较低,无法满足工业化生产需求。

中国科学院天津工业生物技术研究所刘君研究员带领的微生物生理和代谢工程研究组以谷氨酸棒杆菌为宿主细

胞,探究了 *L*-半胱氨酸合成瓶颈,构建了高效的 *L*-半胱氨酸合成细胞工厂。本研究首先通过敲除半胱氨酸脱巯基酶和过表达自身的丝氨酸乙酰转移酶(cysE),实现了 *L*-半胱氨酸的积累。然后通过多种代谢工程策略进一步提高 *L*-半胱氨酸的合成,包括增强关键酶 CysE 的表达强度;比较多个异源的 CysE,寻找最优的候选者;过表达 *L*-半胱氨酸合成酶增强合成通量;比较多个异源的转运蛋白,增强 *L*-半胱氨酸的转运能力以及提高前体丝氨酸的供给等策略。最终获得的工程菌株 CYS-19 能够积累 $947.9 \pm 46.5 \text{ mg/L}$ *L*-半胱氨酸,是目前报道的利用谷氨酸棒杆菌生产 *L*-半胱氨酸的最高水平。(新型)