

石墨烯在超级电容器中的应用

李渭龙 任兆玉

(西北大学光子学与光子技术研究所 710069)

1. 引言

超级电容器是一种介于传统电容器和二次电池之间的新型电化学储能元件,它拥有功率密度高、充放电速率快、环境友好、温度特性好及使用寿命长等优点(表1),已在备用电源系统、便携式电子设备和电动汽车领域有广泛的应用。

表1 超级电容器与传统电容器、电池的性能参数比较

	电池	传统电容器	超级电容器
放电时间	0.3~3 h	$10^3\sim 10^6$ s	0.3~30 s
充电时间	1~5 h	$10^3\sim 10^6$ s	0.3~30 s
能量密度 (Wh/kg)	10~100	<0.1	1~10
功率密度 (W/kg)	50~200	>10,000	≈ 1000
充放电效率	0.7~0.85	≈ 1	0.85~0.98
循环寿命	500~2000	>500,000	>100,000

众所周知,电极材料是超级电容器的关键所在,它决定着电容器的主要性能指标,如能量密度、功率密度和循环稳定性等,所以制备合成具有优异性能的电极材料成为超级电容器研究的核心课题。目前,超级电容器的电极材料主要可以分为三类:碳基材料、过渡金属化合物和导电聚合物如图1所示,应用最广泛的主要是碳基材料,包括活性炭、活性炭纤维、碳纳米管等,其中最为成熟的是活性炭,然而,它们的性能指标(能量密度等)未来很难满足不断发展的微型能源系统的实际使用要求。过渡金属化合物(氧化物、硫化物、磷化物等)由于具有理论比容量高、环境友好、价格低廉以及原料丰富等优势,成为一种具有很大潜力的电极材料,而其

电导性差和团聚严重等问题又限制了其优异性能的发挥。导电聚合物材料具有导电性好、比容量高和工作电位高等优点,但是同样存在充放电过程中结构不稳定,体积变化明显等缺点。为了解决各电极材料目前存在的问题,最有效的手段便是把各类电极材料有效复合,克服各自缺陷,实现优势互补。

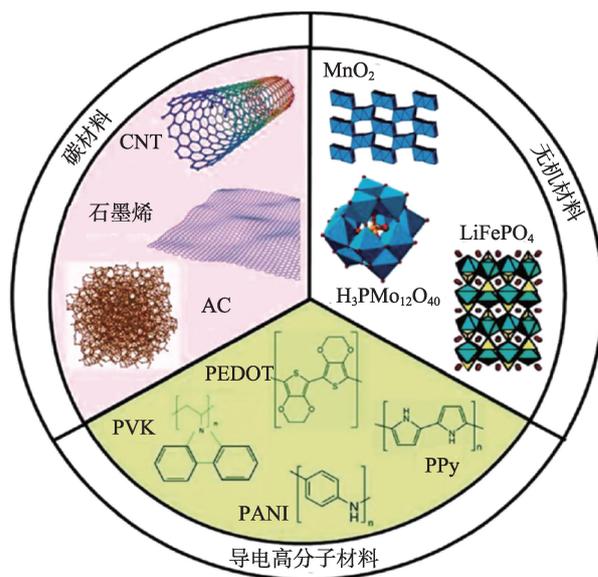


图1 三种类型的超级电容器电极材料

石墨烯与其他碳材料相比,比表面积更大、电导率更高,这些优良的性能使石墨烯及石墨烯基材料符合高能量密度和高功率密度的超级电容器对电极材料的要求,是理想的候选电极材料或电极改性材料。石墨烯是完全离散的单层石墨材料,其整个表面可以形成双电层,但是在形成宏观聚集体过程中,石墨烯片层之间互相杂乱叠加,使得形成的

有效双电层面积减少(一般化学法制备获得的石墨烯具有 $200\sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$ 比表面积)。即使如此,石墨烯仍然可以获得 $100\sim 230\text{ F/g}$ 的比电容。如果其表面完全释放,将获得远高于多孔碳的比电容。同时,石墨烯片层所特有的褶皱以及叠加效果,可以形成纳米孔道和纳米空穴,有利于电解液的扩散,因此石墨烯基超级电容器具有良好的功率特性,国内外科研人员在提高石墨烯改性超级电容器电极材料能力方面做了大量研究工作。

2. 异质原子掺杂提高石墨烯改性电极能力

异质原子(硼、氮、磷等)掺杂能够有效调节石墨烯的电子结构,从而显著改善其化学性能和提高石墨烯的诸多性能。元素化学掺杂中的主要原子是硼、氮、磷,因为这三种原子的原子直径与碳原子相近,能够有效的替代碳原子,实现对石墨烯的改性设计。以氮掺杂石墨烯为例(图2),氮原子在石墨烯不同位置以不同成键方式与碳原子结合,形成独特悬挂键和孤对电子,大大提高石墨烯的导电性。此外,这些氮掺杂位具有很高的活性,可以有效分散分布在其表面的其他活性电极材料以及增加电解液离子在其表面的吸附。因此,掺杂石墨烯能够有效提高石墨烯基复合电极材料的比容量、改善过渡金属化合物纳米颗粒的团聚以及提高电极材料的循环寿命等,同时氮的引入不会引起环境污染问题。很多研究表明,利用一步法合成的氮掺杂石墨烯(NG)与 MnO_2 复合电极材料比单一的 NG 或 MnO_2 片层展现出了更良好的速率特性和循环稳定

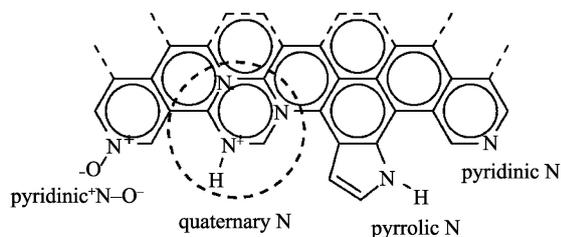


图2 氮掺杂石墨烯中氮原子的成键方式

性;制备的 NG/ TiO_2 的复合材料用作锂电的阳极材料,展现出比 graphene/ TiO_2 或单独的 TiO_2 更好的电化学性能;把氮掺杂多孔碳/ Co_3O_4 复合材料作为负极材料用于锂离子电池上,可呈现良好的倍率和循环特性。我们也做过类似的工作,通过水热的方法,以氨水和水合肼为氮源将其掺入到氧化石墨烯中,其掺氮量为 4.01%,制备的 NG/ Fe_2O_3 在 2 A/g 的电流密度下比容量为 260.1 F/g ,而 graphene/ Fe_2O_3 仅有 150.4 F/g 。另外,在 1000 次循环之后,NG/ Fe_2O_3 的循环稳定性为 82.5 % (graphene/ Fe_2O_3 为 61.4 %)。将空心的管状 Fe_2O_3 与氮掺杂石墨烯复合,所制备的电极材料在 1 A/g 的电流密度下比容量为 270 F/g ,比纯的石墨烯复合电极材料要好很多。将异质原子掺杂的石墨烯与其他赝电容材料结合,应用到超级电容器的电极材料中,两类电极材料发挥了相互协同作用,从而有效的提高超级电容器的性能。

3. 构建石墨烯三维骨架网络提高石墨烯改性电极能力

通过各种方法(化学气相沉积法、模板法、溶胶凝胶法等)将石墨烯组装成三维多孔结构的导电网络,可以有效地提高石墨烯负载其他活性电极材料的能力,防止石墨烯片层之间堆栈,构建多级孔结构方便电解液离子进出,且在柔性可自支撑电极材料方面展现出巨大潜力。2011年,由中科院沈阳金属所成会明院士课题组首次合成了三维石墨烯泡沫(graphene foam, GF)。这种三维石墨烯泡沫的制备主要是利用化学气相沉积法,通常是以泡沫镍为基底,以甲烷为碳源在高温管式炉中制备出带有镍的石墨烯,再通过酸将镍刻蚀掉,这便留下了具有三维镍骨架的石墨烯。由于其具有杰出的电导性和自支撑的三维网状结构,人们便将其作为电极的集流体,既能作为独立支撑的结构,又具有轻质、比表面积较大等特性,所以广受人们的关注和研究。将三维石墨烯泡沫和金属氧化物结合制备复合电极材料。这个复合电极结构有以下的优点:首

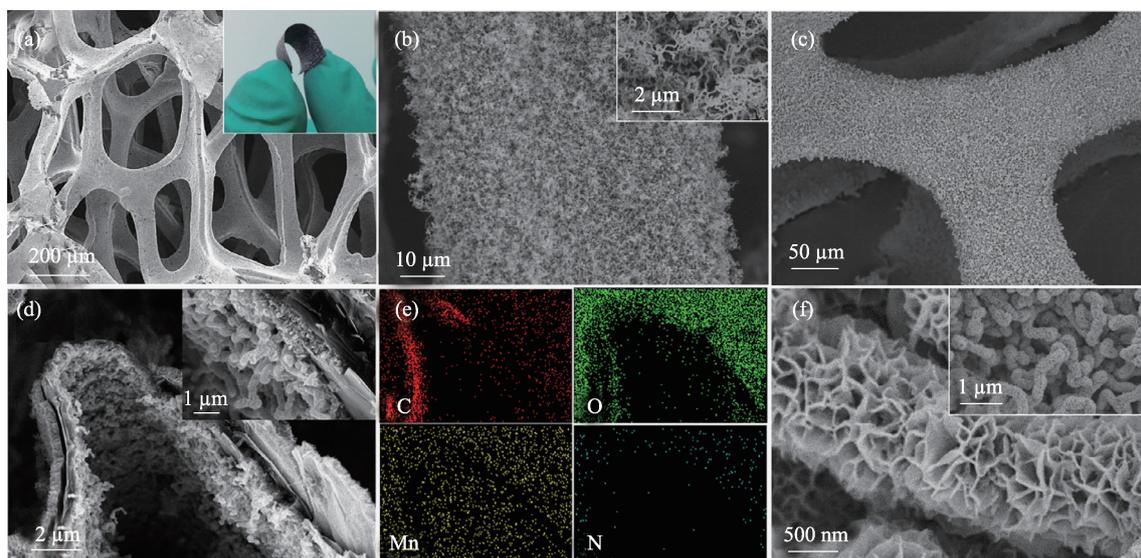


图3 柔性石墨烯泡沫骨架负载赝电容材料(MnO_2)扫描电子显微镜照片

先,三维石墨烯泡沫具有良好的导电性,而金属氧化物是具有赝电特性的材料。第二,三维的骨架结构具有良好的抗团聚能力并且和集流器牢固地接触。这样就避免了使用聚合物粘结剂和导电添加剂,将大幅减少无用的电极材料。因此,在此电极设计中,不仅有效地利用每种组分所需的所有功能,同时也可以实现材料间的协同效应。例如,通过CVD方法和水热法等方法,将三维石墨烯泡沫与理论比容量较高的 MnO_2 复合成网状结构的超轻柔性电容器电极。发挥了两种材料的各自优势,设计了一种既有高负载金属氧化物又有高比容量的电极,并初步探究了两者的关系,这对于实际生产和应用具有重大的指导意义。如图3所示,我们课题组利用化学气相沉积法在泡沫镍上生长了石墨烯,然后利用水热法在石墨烯泡沫上原位生长了二氧化锰、四氧化三钴纳米片等赝电容材料,得到石墨烯泡沫复合电极材料。研究表明:这些赝电容材料的结构和形貌受石墨烯泡沫的层数影响并可通过其来控制,进而控制其电化学性能。例如,在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下,石墨烯/四氧化三钴纳米片复合电极材料的比容量为 $1.75\text{F}/\text{cm}^2$,5000次循环后容量上升12.2%。因此,选择适当的材料、合理的结构设计以及材料的形貌等是影响超级电容器性能

至关重要的因素,从一元到二元的材料选择和结构的设计上,不断地改善和提高超级电容器各方面的性能。

4. 多维度碳纳米材料复合提高石墨烯改性电极能力

将其他不同维度的碳纳米材料(零维的富勒烯、一维的碳纳米管等)和二维的石墨烯复合起来,可有效地克服石墨烯片层之间团聚,增加石墨烯片层之间的电导性。碳纳米管(CNT)由于电导性高和比表面积大而成为引入石墨烯中的首选材料。刘(Y. Liu)等人使用简单的化学合成法把CNT加入到 MnO_2 和石墨烯纳米片层之中制备了 $\text{MnO}_2/\text{GNS}/\text{CNTs}$ 复合物,将其与仅有 MnO_2 和石墨烯纳米片层进行对比,发现 $\text{MnO}_2/\text{GNS}/\text{CNTs}$ 复合物缓解了石墨烯团聚很严重这一问题,也展现了很好的速率特性和循环稳定性;通过界面聚合方法制备了 $\text{GNS}/\text{MWCNT}/\text{PANI}$ 复合材料,CNT的加入构成了独特的结构,使循环稳定性得到了极大的改善,同时也呈现了很高的功率密度和能量密度;采用水热法制备了比容为 $378\text{F}/\text{g}$ 的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CNTs}$ 的复合材料。此外,利用石墨烯泡沫可设计一种石墨烯泡沫/

碳纳米管/金属氧化物或高聚物的三元复合型的电极结构,不仅极大的增加了网状结构的比表面积,同时也充分且最大化的利用了金属氧化物,极大的发挥了赝电容的优势。我们课题组把一维的碳纳米管引入到氮掺杂石墨烯/金属氧化物复合材料中,制备得到三维多元复合电极材料,其目的一方面是解决石墨烯材料的堆栈和聚合,提高材料之间空隙和分散性(图4),方便带电粒子进出;另一方面是连接不同石墨烯片层,降低不同石墨烯片层之间的接触电阻,进一步提高电极材料的电导率,在 1 A/g 的电

流密度下,此复合电极材料的比容量为 456 F/g, 1000次循环后容量上升 23.2%。

综上所述,石墨烯材料由于其优异的物理化学性能在超级电容器电极材料领域有着广泛的使用前景,通过异质原子掺杂、构建三维多孔结构泡沫、与其他碳纳米材料复合等方法可对石墨烯材料的微观组分、结构形貌进行修饰,使其更有效地与其他赝电容材料复合形成具有更优电化学性能的超级电容器电极材料,使超级电容器目前面临的困难得以解决,加速超级电容器实用化进程。

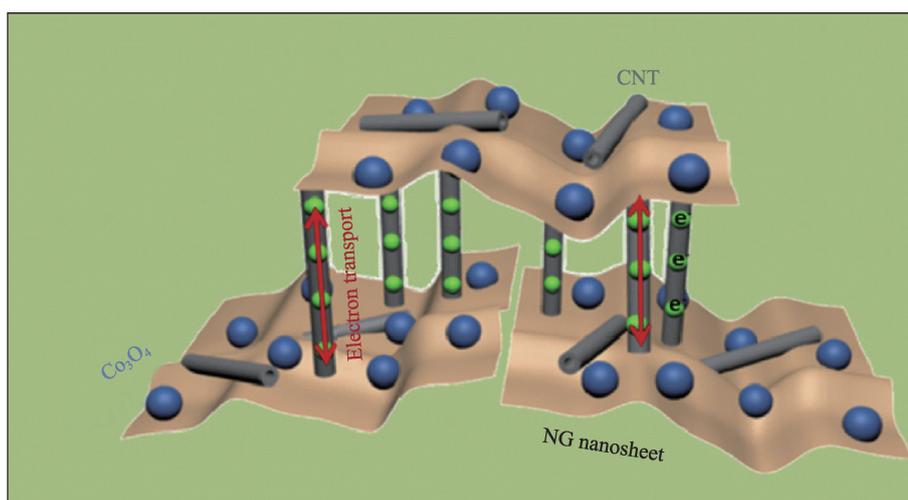


图4 石墨烯/碳纳米管/赝电容材料三维多元复合电极材料结构示意图



科苑快讯

蜘蛛食用石墨烯后吐出超强蛛丝

蜘蛛丝有着优异的机械性能,兼具高强度(大约 1.5 GPa)与高韧性(大约 150 J/g)的优点。意大利特兰托大学(University of Trento)的普格诺(N. Pugno)和同事发现一种显著提升蜘蛛丝性能的方法,就是给蜘蛛喂食石墨烯或碳纳米管的胶体溶液,使它们合成到蜘蛛丝中。其断裂强度提高到大约 5.4GPa,韧性模数达 1570 J/g。研究小组说,这只是开启生物材料人工改性技术大门的第一步。

(高凌云编译自 2017 年 11 月 10 日《欧洲核子中心快报》)

