

真空浸渍法制备生物质炭/石墨烯 复合电极及其充放电性能研究

芮保珍, 施 鹰, 谢建军, 雷 芳, 范灵聪, 章 蕾*
(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要: 生物质炭具有天然的分级多孔结构, 是双电层电容器优良的电极材料, 但是其电导率低限制了其应用。将具有良好导电性能的石墨烯与生物质炭做成复合材料, 可提高超级电容器的性能。采用真空浸渍法将石墨烯负载到生物质炭的表面和孔隙中。石墨烯不仅提高了生物质炭的电导率, 而且增加了比表面积。生物质炭/石墨烯复合电极在电流密度为 0.5 A/g 时, 比电容大小为 159.74 F/g, 比未负载石墨烯的纯生物质炭电极提高了 4 倍多。充放电循环 5 000 次, 性能无衰减, 呈现出良好的稳定性。

关键词: 生物质炭; 石墨烯; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: TQ31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0145-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.031

Preparation of biochar/graphene composite electrode via vacuum impregnation and study on its charge-discharge property

RUI Bao-zhen, SHI Ying, XIE Jian-jun, LEI Fang, FAN Ling-cong, ZHANG Lei*

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Biochar with natural hierarchical porous structure is an ideal electrode material for double layer capacitor. But its low conductivity limits the application. To prepare high performance super capacitor, high conductive graphene is combined with biochar to form biochar/graphene composite material. In this study, graphene is deposited on the surface and into pores of biochar via vacuum impregnation method. The loaded graphene enhances the conductivity as well as the specific surface area of biochar. Biochar/graphene composite electrode exhibits a specific capacitance of 159.74 F·g⁻¹ under a current density of 0.5 A·g⁻¹, which is four times larger than that of pure biochar without graphene. The electrode still shows excellent stability without any damping after 5 000 charge-discharge cycles.

Key words: biochar; graphene; super capacitor; electrochemical performance

为了解决化石能源过量使用的问题, 寻找可再生能源和新型储能器件迫在眉睫。超级电容器是一种新型储能器件, 其工作效率高、循环寿命长、充放电时间短等优点受到研究者的青睐^[1]。超级电容器的电极材料主要包括金属氧化物、导电聚合物和碳材料^[2-4]。

生物质炭是将有机的生物质在低氧或者无氧的气氛下高温热解^[5-6], 原材料主要来源于农业的废弃物和木材, 通过对其合理利用从而制备出所需电极材料, 一方面解决了资源浪费的现象; 另一方面为寻找新能源材料提供了方向。选择生物质炭作电极材料, 是因为其具有天然的多级分孔结构, 有利于电解质溶液的进入, 使得电解液与生物质炭充分接触。

但是生物质炭电导率低, 需要对其进行改性, 实现电化学性能的优化。

石墨烯(graphene)是一种二维的碳材料, 具有良好的导电性^[7], 理论比表面积高达 2 630 m²/g^[8], 从而引起研究者的广泛关注。由于石墨烯分子之间强烈的范德华力, 他们之间会发生严重的互相堆叠, 导致其有效比表面积和电导率大幅下降, 阻碍了石墨烯材料在超级电容中的应用^[9]。因此, 研究者们尝试将其与多孔材料进行复合。多孔材料可以有效地解决石墨烯纳米片的团聚, 此外, 多孔材料可以和石墨烯之间形成良好的网络通道, 实现多孔材料和石墨烯分子之间的协同作用, 克服了单一材料的缺点。如 Fan 等^[10]通过化学气相沉积的方法制备

收稿日期: 2019-02-11; 修回日期: 2019-10-08

基金项目: 上海市自然科学基金扬帆计划(16YF1404500)

作者简介: 芮保珍(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为生物质炭和石墨烯复合材料, matershu@163.com; 章蕾(1984-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为电化学及应用研究, 通讯联系人, 150185965@qq.com。

出石墨烯/碳纳米管复合电极,石墨烯为碳纳米管提供良好的电导率,而碳纳米管作为载体,避免石墨烯片层的堆叠。Sun 等^[11]合成出石墨烯/纳米金刚石复合电极材料,此电极材料的电导率高达 20 000 S/m。

在石墨烯基复合材料的制备方法中,真空浸渍法具有操作简便、可控制等优点。因此,笔者以生物质炭为载体,通过真空浸渍法将石墨烯沉积在多孔生物炭的表面和孔隙中,制备生物质炭/石墨烯复合材料,并对材料的形貌、结构进行表征和分析,通过循环伏安、恒流充放电和交流阻抗测试对材料进行电化学性能分析。

1 实验部分

1.1 试剂

松木购买于阳松木业;酒精,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;石墨烯,北京博宇高科新材料技术有限公司生产。

1.2 材料制备

将松木放置于管式炉中,在氮气的气氛下,以升温速率 3℃/min 升温至 900℃,保温 2 h 后自然冷却至室温,得到生物质炭。将生物质炭放入浓度为 1 mol/L 稀硝酸溶液中浸泡 24 h,取出生物质炭,并反复的用去离子水洗涤直至溶液 pH 等于 7。最后将生物质炭放入鼓风干燥箱中,60℃ 下干燥 24 h。

在质量浓度为 4.6 g/L 的原始石墨烯溶液中加入一定质量的酒精,得到石墨烯溶液的质量浓度为 0.05 g/L。通过真空浸渍法将石墨烯溶液和生物质炭复合,通过冷冻干燥和鼓风干燥箱于 60℃ 下烘干 18 h 得到生物质炭/石墨烯复合材料。

1.3 样品表征

利用美国麦克公司生产的 ASAP2020 HD88 微孔物理吸附仪,并采用 BET 方法和 t-plot 方法分析材料的比表面积和孔径分布。利用梅特勒-托利多公司生产的 Seven 2 Go™ 电导率仪器测量样品的电导率大小。利用日本生产的 JSM-7700F 扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌。利用英国生产的 INVIA 激光显微共聚焦拉曼光谱仪对样品进行测试,其中激光波长为 630 nm。

1.4 电导率测试

首先取 100 mL 的水放在烧杯中,将含有去离子水的烧杯放置在磁力搅拌器上,固定转速,通过电导率仪测量其数值,直到示数稳定不再发生变化,记录

数值。取 5 mg 的生物质炭的粉体放入含有 100 mL 的去离子水的烧杯中,用上述方法测量并记录数值。取 5 mg 的生物质炭/石墨烯样品的粉体放入含有 100 mL 的去离子水的烧杯中,再次用上述方法测量并记录数值。

1.5 负载量计算

石墨烯的负载率的计算式为:

$$wt = [(m_2 - m_1)/m_1] \times 100\% \quad (1)$$

其中: m_1 为纯生物质炭的质量; m_2 为真空浸渍处理后并干燥得到的样品质量。

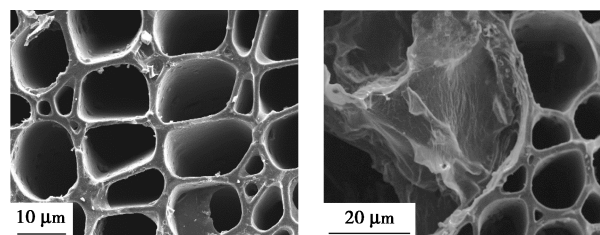
1.6 电极制备及其电化学性能测试

从制备的样品中切取 1 mg 的小块体下来,用金丝捆绑小块体,再用金丝将小块体和铂丝捆绑在一起,做成工作电极。电化学测试采用三电极测试,并用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI 660e 电化学分析仪进行循环伏安、恒流充电放电和电化学阻抗测试。其中,参比电极为 Ag/AgCl 电极,对电极为铂片,电解液为 0.5 mol/L 的稀硫酸溶液。最后用武汉蓝电公司生产的 CT2001A 型蓝电电池测试系统测量电极材料的循环性能。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构分析

生物质炭和生物质炭/石墨烯的 SEM 图如图 1 所示。



(a) 生物质炭

(b) 生物质炭/石墨烯

图 1 生物质炭和生物质炭/石墨烯的 SEM 图

由图 1 可以看出,生物质炭保留了松木原始的孔洞结构,有利于电解液离子的进入。而生物质炭/石墨烯样品的 SEM 图中,石墨烯负载在生物质炭的表面以及大孔中。

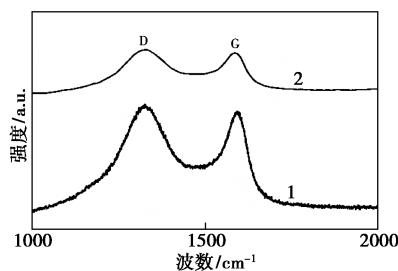
为了测量添加石墨烯前后样品的电导率变化,进行了电导率测试,结果如表 1 所示。

表 1 电导率测试结果

样品	蒸馏水	生物质炭	生物质炭/石墨烯
电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1.577	2.088	2.456

由表1可以看出,去离子水、生物质炭和生物质炭/石墨烯复合材料的电导率分别为1.577、2.088 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和2.456 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。由于测量过程中水的背景一样,所以电导率的上升归因于添加生物质炭粉体或者生物质炭/石墨烯粉体。通过计算可知,生物质炭/石墨烯复合材料中的石墨烯质量分数为0.5%,说明添加微量的石墨烯就可以使电导率得到有效提升。

为了测量材料的石墨化程度,进行了 Raman 光谱测试,结果如图2所示。

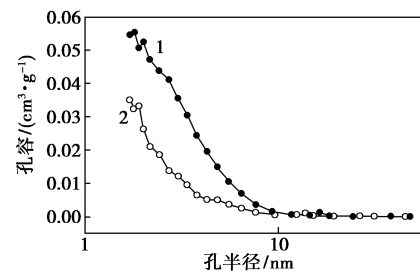


1—生物质炭;2—生物质炭/石墨烯

图2 生物质炭和生物质炭/石墨烯的拉曼光谱图

从图2中可以看出,每个样品在 1320 cm^{-1} (D带)和 1595 cm^{-1} (G带)附近有2个峰,其中D带是结晶结构缺陷和紊乱程度的反映,G带是碳的 sp^2 键结构,即石墨化程度^[12]。用D带和G带的相对强度比(I_D/I_G)衡量碳材料的无序度或石墨化程度^[13]。通过 origin 拟合,生物质炭和生物质炭/石墨烯复合材料的 I_D/I_G 值分别为1.08和1.04。从计算的结果得知,加入石墨烯使得生物质炭的石墨化程度提高。石墨化程度越高,越有利于电子传输。

为了研究负载的石墨烯对生物质炭孔结构的影响,用氮气吸附对孔结构进行表征,结果如图3所示。生物质炭和生物质炭/石墨烯样品的孔结构参数如表2所示。从图3中可以看出,石墨烯的加入,复合材料的孔径向更小的方向移动,从表2中也可以看出,负载石墨烯后中孔的比表面积和孔体积均大幅降低。说明石墨烯进入到生物炭内部,堵塞了其孔洞。纯生物质炭的微孔面积占总的比表面积比例为67%,而生物质炭/石墨烯占总的比表面积比例为91%,说明生物质炭/石墨烯样品中含有更多的微孔。微孔的增加,为双电层反应提供更多的场所,可提高电极材料的双电层比电容。



1—生物质炭;2—生物质炭/石墨烯

图3 生物质炭和生物质炭/石墨烯样品的孔径分布图

表2 生物质炭和生物质炭/石墨烯样品的孔结构参数

样品	生物质炭	生物质炭/石墨烯
石墨烯负载量/%	0	0.5
总比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	419.13	497.19
微孔比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	279.28	454.06
中孔比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	139.85	43.13
总孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.27	0.23
微孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.14	0.18
中孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.13	0.05

2.2 电化学性能分析

为了对材料的电容性能进行分析,在扫描速率为 $0.05\text{ V}/\text{s}$,电压窗口为 -0.2 V 到 0.8 V ,生物质炭和生物质炭/石墨烯2个样品的循环伏安曲线如图4(a)所示。从图4(a)中可以看出,生物质炭和生物质炭/石墨烯的循环伏安曲线没有氧化还原峰,说明只形成双电层。通过观察生物质炭和生物质炭/石墨烯2个样品的积分曲线面积的大小可以推测,生物质炭/石墨烯样品的比电容大于纯的生物质炭。比电容上升的原因是因为负载石墨烯后电导率的上升和比表面积的增大。

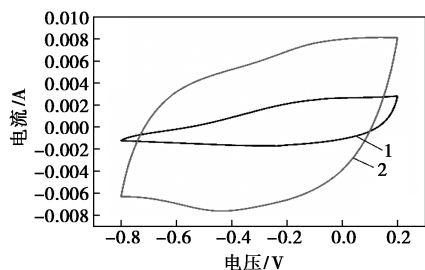
生物质炭和生物质炭/石墨烯2个样品的充放电曲线如图4(b)所示。从图4(b)中可以看出,纯生物质炭的压降明显大于含有石墨烯的样品,说明纯的生物质炭导电性能比较差。生物质炭/石墨烯样品的充放电曲线没有明显的压降,说明负载石墨烯后样品的内阻变小。材料的比电容的计算式为:

$$C = (I\Delta t)/(m\Delta V) \quad (2)$$

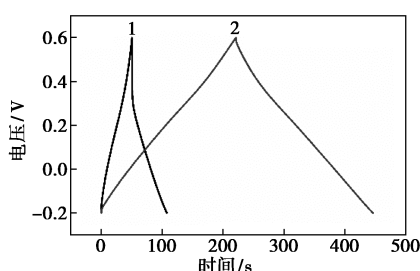
其中: I 为放电电流,A; Δt 为放电时间,s; m 为活性物质的质量,g; ΔV 为电压窗口,V。

通过式(2)计算出生物质炭和生物质炭/样品

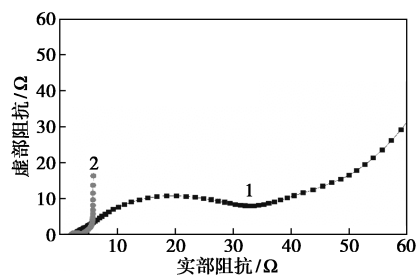
的比电容分别为 36.18、159.74 F/g。说明添加石墨烯后生物质炭的内阻变小,有利于比电容大小的提升。



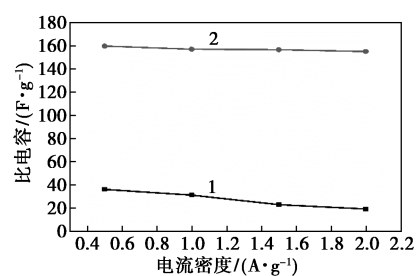
(a) 循环伏安曲线



(b) 恒电流充放电曲线



(c) 交流阻抗谱图



(d) 比电容随着电流密度变化的曲线

1—生物质炭;2—生物质炭/石墨烯

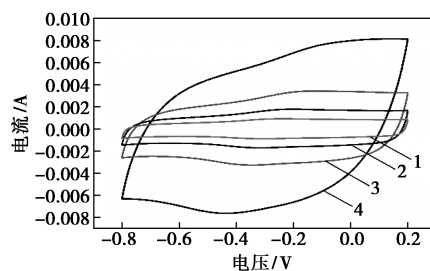
图 4 生物质炭/石墨烯的电化学性能分析

利用频率范围为 0.01~1 000 kHz 的正弦电压脉冲对生物质炭和生物质炭/石墨烯样品进行交流阻抗测试,得到生物质炭和复合材料的 Nyquist 图,如图 4(c) 所示。Nyquist 图的高频区是个半圆,代表电极和电解液界面的电荷转移电阻,半圆直径越小,说明材料的电荷转移电阻越小;Nyquist 图的低频区是 1 条倾斜的直线,是电解质离子进入或离开

电极材料引起的,倾斜度越接近于 90°,说明材料扩散阻力低^[14]。Nyquist 图与实轴的第 1 个交点的数值,说明材料在电解液中的传质内阻的大小。由图 4(c) 可以看出,生物质炭/石墨烯样品的半圆直径明显的小于生物质炭,说明生物质炭/石墨烯的电荷转移电阻小。生物质炭/石墨烯样品在低频区的直线倾斜度小于生物质炭,也说明生物质炭/石墨烯样品的扩散阻力小。生物质炭/石墨烯样品与实轴的第 1 个交点的数值小于纯生物质炭,说明生物质炭/石墨烯电极材料在电解液中的传质内阻小。

生物质炭和生物质炭/石墨烯材料的比电容随着电流密度的变化情况如图 4(d) 所示。通过公式 (2) 计算出生物质炭在电流密度为 2、1.5、1、0.5 A/g 下的比电容分别为 19.29 23.03 31.18 36.18 F/g,增大电流密度后的电容保持率仅为 53%。而生物质炭/石墨烯样品在电流密度为 2、1.5、1、0.5 A/g 下的比电容分别为 155.04、156.58、156.99、159.74 F/g,快速充放电下的电容保持率为 97%。以上结果说明加入石墨烯可以提高生物质炭的倍率性能。因为添加石墨烯之后不仅使得生物质炭的电导率得到上升,还使得生物质炭的比表面积增大,有利于电子的传输。

质量分数为 0.5% 生物质炭/石墨烯样品在不同扫描速率下的循环伏安曲线如图 5 所示。



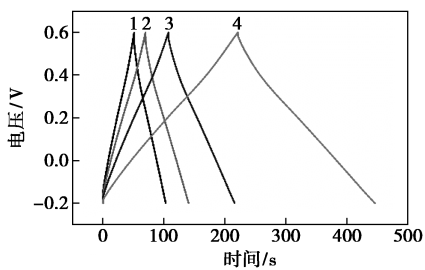
1—0.005 V/s;2—0.01 V/s;3—0.02 V/s;4—0.05 V/s

图 5 不同扫描速率下生物质炭/石墨烯样品的循环伏安曲线

由图 5 可以看出,当扫描速率从 0.005 V/s 增加到 0.05 V/s 时,生物质炭/石墨烯电极材料在不同扫描速率下的循环伏安曲线均类似矩形的形状,表明该电极具有较好的双电层电容性能。

在 0.5~2 A/g 电流密度下生物质炭/石墨烯复合电极的充放电曲线如图 6 所示。

由图 6 可以看出,在电流密度为 0.5 A/g 时,生物质炭/石墨烯的比电容为 159.74 F/g;而电流密度



1—2 A/g; 2—1.5 A/g; 3—1 A/g; 4—0.5 A/g

图6 不同电流密度生物质炭/石墨烯样品的恒流充放电曲线

为2 A/g时,生物质炭/石墨烯的比电容为155.04 F/g,电容保持率为97%,表现出良好的倍率性能。因为添加石墨烯会使得生物质炭的电导率上升以及孔结构得到了优化。

生物质炭/石墨烯样品在5 A/g的电流密度下充放电循环5 000次的循环性能如图7所示。

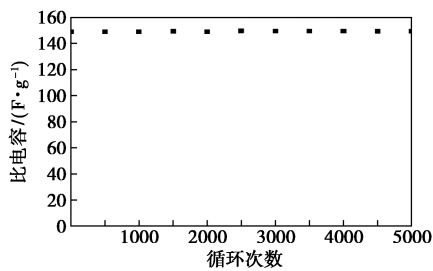


图7 生物质炭/石墨烯样品的循环寿命曲线

由图7可以看出,生物质炭/石墨烯样品的初始比电容为149.13 F/g,经过5 000次循环之后,比电容仍然保持在149.13 F/g。由此可见,真空浸渍法制备的生物质炭/石墨烯复合电极材料具有良好的循环性能。

3 结论

采用真空浸渍法成功制备了生物质炭/石墨烯复合材料,并用作超级电极电容器的电极。负载质量分数为0.5%的石墨烯后,样品的电导率提高了1.2倍,孔径向更小的方向移动,微孔比例增多,比表面积增大。生物质炭/石墨烯样品在电流密度为0.5 A/g时,比电容为159.74 F/g,比未负载石墨烯的纯生物质炭高出4倍多,具有良好的倍率性能和循环性能。

参考文献

[1] Yang S, Yan P, Li Y, *et al.* Reduced graphene oxide decorated on

MnO₂ nanoflakes grown on C/TiO₂ nanowire arrays for electrochemical energy storage [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (106): 87521–87527.

[2] Chang K H, Hu C C. Oxidative synthesis of RuO_x·nH₂O with ideal capacitive characteristics for supercapacitors [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151 (7): A958–A964.

[3] Jayesh C, Kamal K. Polypyrrole-decorated 2D carbon nanosheet electrodes for supercapacitors with high areal capacitance [J]. *RSC Advance*, 2016, 6 (66): 60454–60466.

[4] Jang J H, Oh S M. Complex capacitance analysis of porous carbon electrodes for electric double-layer capacitors [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151 (4): A571–A577.

[5] Meyer S, Glaser B, Quicker P. Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: A literature review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (22): 9473–9483.

[6] Mohamed B A, Ellis N, Kim C S, *et al.* Engineered biochar from microwave-assisted catalytic pyrolysis of switchgrass for increasing water-holding capacity and fertility of sandy soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 566: 387–397.

[7] Nirmalraj P N, Lutz T, Kumar S, *et al.* Nanoscale mapping of electrical resistivity and connectivity in graphene strips and networks [J]. *Nano Letters*, 2010, 11 (1): 16–22.

[8] Tan Y B, Lee J M. Graphene for supercapacitor applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (47): 14814–14843.

[9] 温雅琼, 李作鹏, 邢宝岩, 等. Ni(OH)₂/石墨烯/Co(OH)₂ 电极材料制备及其电容性能研究 [J]. *现代化工*, 2017, 37 (7): 68–73.

[10] Fan Z, Yan J, Zhi L, *et al.* A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22 (33): 3723–3728.

[11] Sun Y, Wu Q, Xu Y, *et al.* Highly conductive and flexible mesoporous graphitic films prepared by graphitizing the composites of graphene oxide and nanodiamond [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (20): 7154–7160.

[12] Dolbin A V, Khlistyuck M V, Esel'son V B, *et al.* The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 361: 213–220.

[13] Peng H J, Huang J Q, Zhao M Q, *et al.* Nanoarchitected graphene/CNT@porous carbon with extraordinary electrical conductivity and interconnected micro/mesopores for lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24 (19): 2772–2781.

[14] 王佳玮, 杨艳青, 高泽宇, 等. 水热法合成 Bi₂WO₆/CNOs 纳米材料及其电化学性能 [J]. *无机材料学报*, 2018, 33 (11): 1208–1212. ■