

自支撑石墨烯/二氧化锰/泡沫镍 复合材料的电化学性能

马骏, 晋日亚, 郑璐, 孙友谊

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要:以三维泡沫镍(NF)为模板,在不添加模板剂条件下,通过电沉积法沉积石墨烯(G),再采用水热合成制备纳米片二氧化锰(MnO₂),得到自支撑电极复合材料G/MnO₂/NF,改善其作为电极材料的电化学性能。用X射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)和扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的微观结构和表面形貌进行分析,通过循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)、交流阻抗(EIS)测试了电极复合材料的电化学性能。结果表明:在电流密度为1 A/g的条件下,复合电极材料的比电容达到722 F/g,经过1 000次循环后比电容保持率为97%。

关键词:无粘结剂;自支撑;G/MnO₂/NF;超级电容器;电化学性能

中图分类号:TM912

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)03-0114-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.028

Electrochemical performance of grapheme/manganese dioxide/NF self-supported composite

MA Jun, JIN Ri-ya, ZHENG Lu, SUN You-yi

(Institute of Chemical and Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Using three-dimensional porous nickel foam (NF) as template, the grapheme/manganese dioxide/NF (G/MnO₂/NF) self-supported composite is prepared through electrochemical deposition of graphene (G) and hydrothermal synthesis of nanosheets manganese dioxide (MnO₂), which is then employed as binder-free electrode to improve the electrochemical properties. The micro structure and surface morphology of the composite are analyzed by XRD, Raman and SEM. The electrochemical properties of the electrode material are investigated by CV, GCD and EIS tests. The results indicate that its specific capacitance is up to 722F/g at the current density of 1 A/g. Moreover, it still remains at about 97% of initial value after 1000 times cycles of GCD test.

Key words: binder-free; self-supported; G/MnO₂/NF; supercapacitor; electrochemical property

超级电容器作为新一代能量储存装置,是介于传统电池和蓄电池之间的新型器件,具有循环寿命长,功率密度高,比容量大及对环境无污染等特点^[1]。常见的电极材料包括碳材料、金属氧化物和导电聚合物等^[2]。一些廉价的金属氧化物如氧化镍^[3]、氧化铁^[4]、四氧化三钴^[5]、二氧化锰等已被广泛报道,其中二氧化锰作为理论比电容较高的过渡金属氧化物物质,其理论比电容高达1 370 F/g,因其环境友好、来源广泛和价格低廉等优点而广受国内外研究者的关注^[6]。但氧化锰的导电性较差,等效电阻也较高,限制了本身高功率和高比电容。因此,为了提高材料的导电性,研究人员将金属氧化物与各种碳材料(碳纤维、碳纳米管、石墨烯等)进行复合,表现出理想的电容行为。其中石墨烯具有高达2 600 m²/g的比表面积,在室温下,平面电子迁移率是1.5 × 10⁴ cm²/(V·s),表明其较高的导电性。因此,石墨烯/二氧化锰复合既提高了二氧化锰的导电性,也更大体现了二氧化锰的高的电化学

性能^[7]。此外,泡沫镍作为新型的三维多孔结构的材料^[8],以泡沫镍集流器作为骨架载体,既可利用本身的结构优势增加比表面积,又可以降低活性材料与集流器之间的接触电阻,这些都有利于活性材料电容性能的提高。

笔者采用电沉积法,以泡沫镍为骨架和集流器制备了三维石墨烯基底,然后进一步用水热法制备二氧化锰复合材料,制备了自支撑电极并研究其结构形貌和电化学性能。

1 实验

1.1 石墨烯/二氧化锰/泡沫镍复合材料的制备

泡沫镍分别通过乙醇、丙酮进行超声处理,在3 mol/L盐酸中清除表面氧化层,用去离子水反复冲洗得到预处理后的泡沫镍。通过Hummers制备氧化石墨烯(GO)^[9],取适量氧化石墨烯超声分散于去离子水中,经过一段时间分散均匀得到1.2 g/L的电沉积前驱液。氧化石墨烯作为电沉积的电解

液,三维泡沫镍作为工作电极,铂电极作为对电极,沉积电压为 10 V,沉积一定的时间,得到石墨烯/泡沫镍的复合材料,作为进一步水热合成法的基底。

取 5 mg KMnO_4 (分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产)和 6 mL 0.2 mol/L 的盐酸,加入 15 mL 去离子水搅拌均匀,形成前驱液。将混合溶液置于不锈钢反应釜中,将沉积有石墨烯的泡沫镍置于其中,在温度为 120°C 下反应 6 h,然后冷却至室温,去离子水反复冲洗, 70°C 下干燥 6 h,得到复合材料,标记为 $\text{G}/\text{MnO}_2/\text{NF}$ 。

1.2 复合材料的结构分析

用日本理学 D/max-rB X 射线衍射仪进行 XRD 分析;用 SU-1500 扫描电子显微镜(日本生产)进行 SEM 分析;用拉曼光谱(德国 HR-800 Jobin-Yvon)进行拉曼测试。

1.3 电性能分析

电化学分析采用经典的三电极体系,以铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,用 CHI660D 电化学工作站(上海辰华)在 6 mol/L 的 KOH 电解液中进行电化学性能测试;用 CT2001D 蓝电测试仪测试充放电和循环次数,电位为 0 ~ 0.8 V,交流阻抗谱测试频率为 0.01 Hz ~ 100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构分析

二氧化锰/泡沫镍的 XRD 图如图 1 所示。由图 1 可看出,在 $2\theta = 37^\circ$ 和 65° 处出现衍射峰,为 MnO_2 的特征峰(JCPDS No. 44-0141),由于 MnO_2 纳米线在表面的沉积,致使 26° 的特征峰并未显现, 44° 、 52° 和 76° 处明显的衍射峰对应于镍的(111)、(200)和(220)(JCPDS No. 04-0850),为泡沫镍的体现,有利于提高材料的电化学性能。

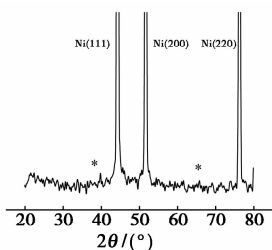


图 1 石墨烯/二氧化锰/泡沫镍混合物的 XRD 图

石墨烯的拉曼光谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,天然石墨粉中存在 2 个典型特征峰,分别为 D 峰和 G 峰,其中, D 峰是由于石墨本身表面的无序

引起的,而 G 峰是由于单声子的拉曼散射过程导致的 LO 声子峰,石墨烯的 D 峰位于 1355 cm^{-1} , G 峰位于 1595 cm^{-1} 。表明石墨烯的存在。

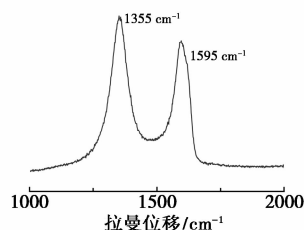


图 2 石墨烯的拉曼光谱图

生长在泡沫镍骨架上的石墨烯/二氧化锰/泡沫镍的 SEM 图如图 3 所示。

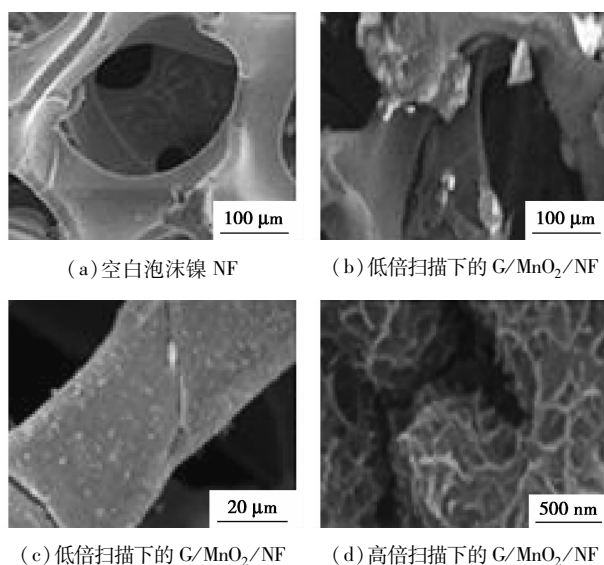


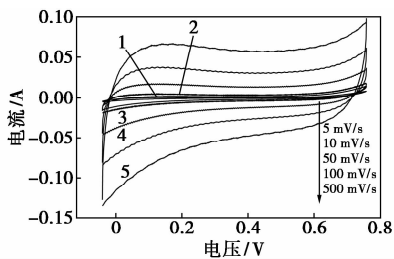
图 3 石墨烯/二氧化锰/泡沫镍的 SEM 图

由图 3(a)可以看出,空白泡沫镍为三维立体空间结构。由图 3(b)可以看出,泡沫镍骨架上覆盖了一层石墨烯;由图 3(c)可以看出,骨架上覆盖了一层厚厚的石墨烯“外衣”,石墨烯上面有二氧化锰纳米片;由图 3(d)可以看出,二氧化锰纳米片(为 200 nm 左右)均匀地分散在石墨烯表面,既增强了复合材料的导电性,也有效地提高了离子的扩散。

2.2 材料的电化学性能

石墨烯/二氧化锰/泡沫镍在不同扫描速率下的循环伏安曲线如图 4 所示,由图 4 可知,在电位窗口为 0 ~ 0.8 V 条件下,呈现良好的矩形对称性,表明制备的复合材料具有较好的双电层电容性能。随着扫描速率的增加,循环伏安曲线呈现出一定的偏离矩形形状。随着扫描速率的增加,循环伏安曲线上并没有观察到氧化还原峰,这是由于整个循环伏安过程中电极是在恒定的速率下进行充放电的,说明

电极电势的变化对复合材料的比电容并没有明显影响。



1—扫速为 5 mV/s;2—扫速为 10 mV/s;3—扫速为 50 mV/s;
4—扫速为 100 mV/s;5—扫速为 500 mV/s

图 4 石墨烯/二氧化锰/泡沫镍在不同扫描速率下的循环伏安曲线

G/MnO₂/NF 为 1 A/g 时的恒电流充放电曲线、循环稳定性和比电容及效率如图 5 所示。由图 5 (a) 可知,石墨烯/二氧化锰/泡沫镍在 6 mol/L 氢氧化钾电解液中,在电流密度为 1 A/g 下,充放电曲线表现出较好的三角形对称性,电压随时间呈线性变化。这说明复合材料具有良好的充放电效率,但与标准对称三角形还是有一定的偏离,说明其中存在赝电容行为。由于石墨烯/泡沫镍基底的三维空间结构,电解质可以快速通过比表面积较大的基底到达二氧化锰纳米粒子的表面,使离子从电解液中更快地扩散到二氧化锰纳米粒子表面。同时,纳米粒子直接沉积到导体载体石墨烯上,为电化学反应提供了快速的电子传输通道。从图 5(a) 可以看出,恒电流充放电曲线的电压降 IR 很小,表明复合材料电极内阻很小,恰恰是因为沉积石墨烯在泡沫镍上而无粘结剂造成电阻的优势,进一步提高了电容性能。活性物质的比电容 C_s 为^[10]:

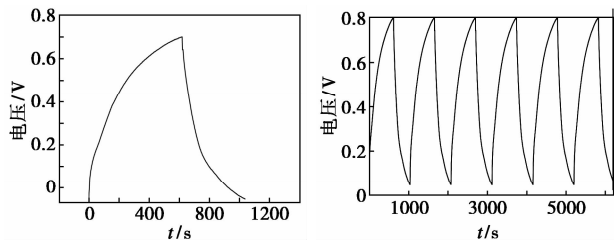
$$C_s = I \cdot t / (m \cdot \Delta U) \quad (1)$$

式中: I 为充放电电流 (A); t 为放电时间 (s); m 为电极活性物质的质量 (g); ΔU 为充放电曲线电压差 (V)。

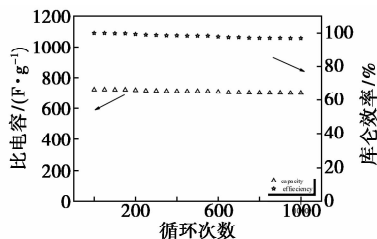
根据式(1)可计算出电极材料在放电电流密度为 1 A/g 时的比电容为 722 F/g,比电容大于之前的报道^[11]。这是由于石墨烯/泡沫镍为基底可以增大 MnO₂ 与电解液的接触面积,改善 MnO₂ 本身的低导电率。

复合材料在电流密度为 1 A/g 下充放电 1 000 次的曲线如图 5(b) 所示。由图 5(b) 可以看出,多次充放电后曲线形状基本不变,表现出很强的稳定性,说明可逆性能好,这本身也是电荷累积和释放过程的一个体现。由图 5(c) 可以看出,经过计算,比电容保持率约为 97%。这是由于石墨烯/泡沫镍的

复合增强了二氧化锰自身的导电性、电极的利用率及循环稳定性。因此,得到的复合材料具有较大的质量比电容,是一种较好的超级电容器电极材料。



(a) 恒电流充放电曲线 (b) 循环稳定性



(c) 比电容及效率

图 5 G/MnO₂/NF 在 1 A/g 时恒电流充放电曲线、循环稳定性和比电容及效率

样品的交流阻抗图如图 6 所示。从图 6 可以看出,石墨烯/二氧化锰/泡沫镍复合材料的阻抗曲线由高频区和低频区 2 部分组成,高频区为半圆弧曲线,表示电极与电解液界面的电化学阻抗,其与横坐标的截距可视为电极材料的等效串联内阻;低频区为直线,表示电极过程为扩散控制,2 部分组成了典型的电化学电容特征曲线图。石墨烯/二氧化锰/泡沫镍复合以后,阻抗曲线表现为特征 45°斜线,表明复合材料的电荷传递高,电容性能好。

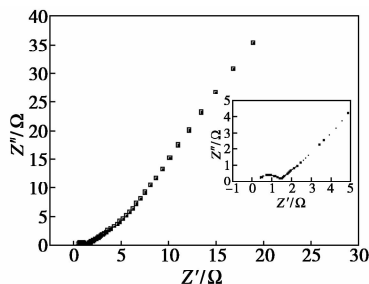


图 6 样品的交流阻抗图

3 结论

通过无粘结剂的电沉积法和水热合成法协同制备了沉积在石墨烯/泡沫镍基底上的二氧化锰纳米粒子的复合材料。电化学测试表明,复合材料的恒电流充放电比电容达到了 722 F/g,高出普通的石墨烯或纯 MnO₂ (294 F/g) 的比电容^[12]。并且经过

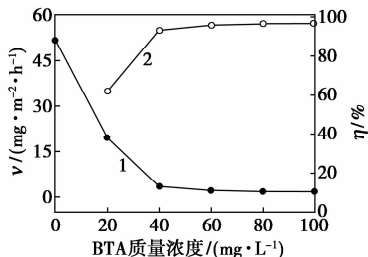
(下转第 118 页)

铜片表面进行观察,加速电压为 5 kV。

2 结果与讨论

2.1 BTA 的缓蚀性能

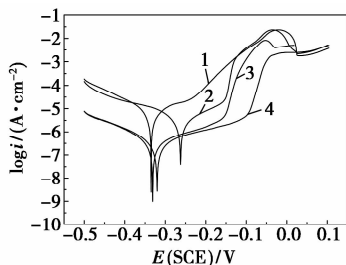
铜在含有不同质量浓度 BTA 的 5% 氯化钠溶液中的腐蚀速率如图 1 所示。由图 1 可以看出,加入 BTA 后,铜的腐蚀速率明显下降,说明 BTA 对铜在 5% 氯化钠溶液中的腐蚀具有缓蚀作用。随着 BTA 质量浓度增加,腐蚀速率下降,缓蚀效率提高。



1—腐蚀速率(v);2—缓蚀效率(η)

图 1 铜在含有不同浓度 BTA 的 5% 氯化钠溶液中的腐蚀速率

铜在含有不同质量浓度 BTA 的 5% 氯化钠溶液中的动电位极化曲线如图 2 所示。铜在 NaCl 溶液中发生电化学腐蚀,阴极反应主要为吸氧腐蚀 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$, 阳极过程为 $Cu \rightarrow Cu^+ + e$ 或 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$ 。刚发生腐蚀电化学反应时,



1—不含 BTA;2—BTA 质量浓度为 20 mg/L;
3—BTA 质量浓度为 60 mg/L;4—BTA 质量浓度为 100 mg/L

图 2 铜在含有不同质量浓度 BTA 的 5% 氯化钠溶液中的极化曲线

铜失去电子变成 Cu^+ , 随着铜不断被氧化, 溶液中 Cu^+ 浓度增加, 电流密度升高。溶液中的 Cu^+ 在 Cl^- 的作用下, 开始生成不溶性腐蚀产物层 $CuCl$ 。腐蚀产物沉淀在铜的表面, 阻碍反应的进行, 电流密度开始降低。由于 $CuCl$ 稳定性不高, 随着反应的进行, $CuCl$ 会与溶液中其他的 Cl^- 发生反应, 生成可溶于水的复合离子 $CuCl_2^-$, $CuCl_2^-$ 不断地从金属表面向溶液中扩散, Cu^+ 逐渐被氧化成 Cu^{2+} , 由此反应不断进行, 铜也不断被腐蚀。此外, 由于腐蚀过程在敞开体系中进行, 溶液中存在氧, 铜在氯化钠溶液中的腐蚀产物更加复杂, 铜与含氧的水反应生成 Cu_2O , $CuCl$ 也可以转换成 Cu_2O , 在此基础上 Cu_2O 可以进一步氧化成 CuO 、 $Cu(OH)_2$ 、碱式氯化铜、碱

(上接第 116 页)

1 000 次循环的比电容保持率为 95%, 具有优良的循环性能。阻抗曲线为典型的电化学特征曲线, 也表明了复合材料较小的等效串联内阻, 这一点明显强于传统的粘结剂制备的电极材料^[13]。循环伏安测试得到了近似矩形的曲线, 表明具有较好的可逆性和对称性, 是一种优良的电极材料。

参考文献

[1] Li S H, Liu Q H, Qi L, *et al.* Progress in research on manganese dioxide electrode materials for electrochemical capacitors [J]. China Journal of Analytic Chemistry, 2012, 40(3): 339 - 346.

[2] Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors [J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4245 - 4269.

[3] Yuan Bo, Zheng Xiao-yu, Zhang Chen, *et al.* Assembly of $Ni(OH)_2$ -graphene hybrids with a high electrochemical performance by a one-pot hydrothermal method [J]. New Carbon Materials, 2013, 29(6): 426 - 431.

[4] Ni Y H, Ge X W, Zhang Z C, *et al.* Fabrication and characterization of the plate-shaped γ - Fe_2O_3 nanocrystals [J]. Chem Mater,

2002, 14(3): 1048 - 1052.

[5] Liang Y Y, Li Y G, Wang H L, *et al.* Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for reduction reaction [J]. Nat Mater, 2011, 10(10): 780 - 786.

[6] ZHANG Ying, LIU Kai-Yu, ZHANG Wei, *et al.* 二氧化锰超级电容器的电极电化学性质 [J]. ACTA CHIMICA SINICA (化学学报), 2008, 66(8): 909 - 913.

[7] 唐佳勇, 曹佩琪, 付延鲍, 等. 无模板剂合成用于超级电容器的二氧化锰/石墨烯复合材料 [J]. 物理化学学报, 2014, 30(10): 1876 - 1882.

[8] 戴长松, 王殿龙, 胡信国, 等. 连续泡沫镍制造技术 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 1 - 15.

[9] Stankovich, S, Dikin D A, Domment G H, *et al.* Graphene-based composite materials [J]. Nature, 2006, 442(7100): 282 - 286.

[10] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 797 - 828.

[11] 林永, 江忠远, 赵锟, 等. 水热法制备纳米 MnO_2 及其赝电容性能研究 [J]. 化学研究与应用, 2013, 25(6): 838 - 842.

[12] 黄庆华, 王先友, 汪彤艳, 等. 超级电容器电极材料—— MnO_2 的电化学制备及其性能 [J]. 电源技术, 2005, (7): 470 - 473.

[13] 张治安, 杨邦朝, 邓梅根, 等. 超电电容器纳米氧化锰电极材料的合成与表征 [J]. 化学学报, 2004, 17(62): 1617 - 1620. ■