

金属氧化物/三维泡沫石墨烯的 制备方法和应用现状研究

林轩宇,岳红彦*,高鑫,张虹,姚龙辉,王宝
(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院,黑龙江哈尔滨150040)

摘要:综述了金属氧化物/三维泡沫石墨烯的制备方法,以及在锂离子电池、超级电容器、生物传感器等方面的应用现状,并对其应用前景进行了展望。

关键词:金属氧化物/三维泡沫石墨烯;制备方法;应用前景

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)01-0033-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.008

Preparations and applications of metal oxide/3D graphene foam

LIN Xuan-yu, YUE Hong-yan*, GAO Xin, ZHANG Hong, YAO Long-hui, WANG Bao

(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: The fabrication methods of metal oxide/3D graphene foam are reviewed. The applications of metal oxide/3D graphene foam in lithium-ion batteries, supercapacitors and biosensor are also introduced. The prospects for its application in the future are proposed in the end.

Key words: metal oxide/3D graphene foam; preparation methods; application prospect

石墨烯是一种碳原子以 sp^2 杂化轨道结合,只有单原子层厚度的二维材料,是构成碳质材料的基本单元^[1]。由于其具有好的化学稳定性、导电性、机械强度和大的比表面积,被广泛应用于能量储存^[2]以及生物传感器^[3-5]等领域。目前,石墨烯的制备方法主要有机械剥离法^[6]、化学气相沉积法(CVD法)^[7]和还原氧化石墨烯法^[8]。

石墨烯是一种平面二维结构,大大地限制了石墨烯与溶液的接触面积,进而限制石墨烯在储能领域及传感器方面的应用。由此研究者设计将原本二维平面结构的石墨烯转变成三维泡沫石墨烯,三维结构的石墨烯既可保留原来碳的网状结构又增加了与溶液接触面积,拓展了石墨烯的应用空间。而且,三维泡沫石墨烯大的比表面积,为金属氧化物提供了大的生长平台,金属氧化物的引入可以显著增加材料与溶液的接触面积。本文中主要综述了金属氧化物/三维泡沫石墨烯的制备方法及其在锂离子电池、超级电容器和生物传感器等方面的应用现状与前景。

1 金属氧化物/三维泡沫石墨烯的制备方法

目前,制备三维泡沫石墨烯有氧化石墨烯包覆法、电泳沉积法和化学气相沉积法。氧化石墨烯包

覆法^[9]是先制备出氧化石墨烯,再用溶液法或溶胶-凝胶法来使氧化石墨烯包覆在三维结构的泡沫镍表面,最后通过还原氧化石墨烯去除镍后,得到三维泡沫石墨烯。电泳沉积法^[10]通常通过电极和氧化石墨烯的吸附作用,再通过沉积过程,使氧化石墨烯沉积在三维模板的电极表面,经过还原得到三维的泡沫石墨烯。化学气相沉积法^[7]是以三维多孔的泡沫镍为模板和催化剂,甲烷为碳源,氢气和氩气为保护气,在适当的条件下合成高孔隙率、大比表面积、导电性能良好的三维泡沫石墨烯,是目前制备三维泡沫石墨烯的主要方法。

石墨烯为金属氧化物的生长提供了大的平台,金属氧化物和三维泡沫石墨烯的结合方式常用的有原子层沉积法^[11]、水热合成法^[12]和电化学沉积法^[13]等。其中,水热合成法操作简单,成本低,且金属氧化物可以和三维泡沫石墨烯结合较好,故水热合成法应用较为广泛。

2 金属氧化物/三维泡沫石墨烯的应用研究

金属氧化物/三维泡沫石墨烯可以兼备石墨烯优异导电性能的优点外,金属氧化物的生长也会提高与溶液接触面积,提高材料的综合性能,该材料能够广泛地应用于锂离子电池、超级电容器以及生物

收稿日期:2016-04-05

基金项目:黑龙江省教育厅基金(12541120)

作者简介:林轩宇(1991-),女,硕士生;岳红彦(1978-),男,博士,教授,从事电化学以及金属基复合材料的研究,通讯联系人,0451-86392258,hyue@hrbust.edu.cn。

传感器等方面。

2.1 锂离子电池

Luo 等^[11]首先利用泡沫镍为模板,用 CVD 法在泡沫镍的表面包覆石墨烯,再用 FeCl_3 和盐酸的混合溶液刻蚀镍,制备出三维泡沫石墨烯,然后利用原子层沉积^[14]的方法,在石墨烯表面沉积 ZnO , ZnO 用来辅助 Fe_3O_4 的生长,将有 ZnO 附着的三维泡沫石墨烯浸入葡萄糖和 FeCl_3 溶液中,在氩气中 400°C 退火后,得到 Fe_3O_4 /三维泡沫石墨烯。将该材料做成锂离子电池的阳极具有较高的电容量和快速的充放电性能,在 1 C 放电率的情况下,电容量可达 785 mAh/g,且在 500 次循环之后,电容量也没有降低。

Hu 等^[15]首先利用泡沫镍为模板,用 CVD 法在泡沫镍的表面包覆石墨烯,再用 1 mol/L 硝酸溶液刻蚀 12 h,用去离子水和乙醇清洗后,得到三维泡沫石墨烯。在三维泡沫石墨烯表面,利用超临界二氧化碳来固定 Fe_3O_4 纳米颗粒,无需加入表面活性剂。将得到的材料应用于锂离子电池中,结果表明,在放电率为 1 C 时,电容量为 1 200 mAh/g,500 次循环后仍能保持在 924 mAh/g;在放电率为 20 C 时,电容量为 300 mAh/g。

Deng^[16]首先利用泡沫镍为模板,用 CVD 法在泡沫镍的表面包覆石墨烯,再用 1 mol/L 硝酸溶液刻蚀 12 h,用去离子水清洗后,得到三维泡沫石墨烯。在配制 0.4 mmol KMnO_4 和 0.15 mmol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液,加入反应釜中,将三维泡沫石墨烯加入, 140°C 水热反应 12 h,去离子水清洗 5 次,在 60°C 干燥 2 h,并在氩气保护中 450°C 热处理 2 h,得到 MnO_2 纳米片/三维泡沫石墨烯。将得到的材料应用于锂离子电池中,在电流密度为 500 mA/g,300 次循环之后,电容量为 1 200 mAh/g。

2.2 超级电容器

Fan 等^[17]利用泡沫镍为模板,电泳沉积的方法^[18]在泡沫镍的表面沉积石墨烯,用 2 mol/L 盐酸刻蚀 10 min 去除 NiO ,得到石墨烯/泡沫镍,0.005 mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.010 mol/L NH_4F 和 0.025 mol/L $\text{CO}(\text{NH})_2$ 配置成溶液,将溶液和石墨烯/泡沫镍一起移入反应釜中, 120°C 水热合成 5 h,反应后用去离子水和乙醇清洗,在 60°C 干燥 12 h,随后在 250°C 退火处理 2 h,得到 Co_3O_4 /石墨烯/泡沫镍。将得到的材料应用于超级电容器电极中,结果表明,在电流密度为 1 A/g 时,电容量为 3 533 F/g,在电流密度为 20 A/g 时,该电极的电容量为 2 222 F/g;在电流密度为 8 A/g,循环 2 000 次后,电容量为 2 459 F/g。

Deng 等^[19]利用泡沫镍为模板,用 CVD 法在泡

沫镍的表面包覆石墨烯,再用 3 mol/L 盐酸, 80°C 刻蚀 6 h,得到三维泡沫石墨烯。将三维泡沫石墨烯、35 mL 0.1 mmol/mL 六水硝酸钴和 0.2 mmol/mL 六甲基四胺一起移入反应釜中, 95°C 水热反应 8 h,再用去离子水清洗后,氩气保护下 450°C 热处理 2 h。将得到的材料应用于超级电容器电极中,在电流密度为 1 A/g 时,电容量为 231.87 F/g,在电流密度为 7 A/g,循环 1 000 次后,电容量仍能保持 98% 以上。

Wang 等^[20]利用泡沫镍为模板,微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)^[21]使泡沫镍表面包覆石墨烯,制备石墨烯/泡沫镍,将该材料、氯化镍(0.01、0.05、0.10、0.30、0.50 g)和 13 mL 去离子水加入 23 mL 反应釜中, 200°C 水热合成 13 h,冷却至室温,用乙醇和去离子水清洗干净后,氮气中干燥,将得到的材料滴加 PMMA, 90°C 热处理 1 h,再用 2 mol/L FeCl_3 和 2 mol/L HCl 60°C 刻蚀镍,最后将有 PMMA 附着的材料放在 MPCVD 反应室内,真空条件下用 H_2 和 Ar_2 , 700°C 反应 2 h,除去 PMMA,得到 NiO /三维泡沫石墨烯。将该材料应用于超级电容器电极中,在电流密度为 3 A/g 时,电容量为 1 829 F/g,在功率密度为 25 kW/kg 时,能量密度为 138 Wh/kg,且在循环 5 000 次后,电容量仍能保留在 85%。

2.3 生物传感器

Yue 等^[12]首先利用泡沫镍为模板,用 CVD 法在泡沫镍的表面包覆石墨烯,刻蚀镍之后,将得到的三维泡沫石墨烯转移至导电玻璃(ITO)上。在三维泡沫石墨烯表面涂覆种子层(0.01 mol/L $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于甲醇中)。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol/L)、HMTA(0.05 mol/L)、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol/L)和 PEI(2 mmol/L)配制成溶液,放入反应釜中,将放有三维泡沫石墨烯的 ITO 玻璃倒放在溶液中, 100°C 水热反应 12 h,将产物用去离子水洗净后, 450°C 热处理 1 h,得到氧化锌纳米线阵列/三维泡沫石墨烯。将该材料应用于生物传感器的电极,该电极对于生物分子尿酸(UA)和抗坏血酸(AA)有高的选择性和低的检测限,检测限为 1 nm;Yue 等^[22]在该实验方法的基础上通过改变氨水的浓度(0.5 mol/L),得到低密度的氧化锌纳米线阵列/三维泡沫石墨烯。将该材料用作生物传感器电极来检测左旋多巴,在浓度为 0.05 ~ 20.00 $\mu\text{mol/L}$ 时,灵敏度为 3.15 A/(mol $\cdot\text{L}^{-1}$),该电极的检测限为 50 nmol/L。

Dong 等^[23]首先利用泡沫镍为模板,用 CVD 法在泡沫镍的表面包覆石墨烯,再用 3 mol/L 盐酸, 80°C 刻蚀,得到三维泡沫石墨烯。将三维泡沫石墨

烯、0.005 mol ZnCl₂、2.0 mL 氨水和40 mL 去离子水一起放入50 mL 的反应釜中,120℃水热反应1.5 h,将得到的材料洗净、干燥。将该材料做独立的电极,结果表明,该电极具有高的比容量(400 F/g);对[Fe(CN)₆]³⁺和多巴胺的检测具有高的灵敏度(1.0 μmol/L)和低的检测限(10 nmol/L)。

Si 等^[13]首先利用泡沫镍为模板,用CVD法在泡沫镍的表面包覆石墨烯,再滴加适量4.5% PMMA,90℃热处理1 h,用3 mol/L 盐酸,80℃刻蚀1 h,用丙酮刻蚀PMMA,最后在H₂和Ar保护下,450℃热处理,得到三维泡沫石墨烯。用0.01 mol/L 乙酸锰电化学沉积的方法,在三维泡沫石墨烯表面沉积Mn₃O₄,得到Mn₃O₄/三维泡沫石墨烯。将该材料用在生物传感器中,用于检测葡萄糖和H₂O₂,结果显示,Mn₃O₄/三维泡沫石墨烯材料对葡萄糖和H₂O₂具有高的灵敏度和低的检测限,是优异的生物传感器的电极材料。

3 金属氧化物/三维泡沫石墨烯的应用前景

目前,金属氧化物/三维泡沫石墨烯是一个较热门的研究课题,该材料的主要优势在于将三维泡沫石墨烯与金属氧化物结合之后,除了保留了石墨烯优异的稳定性和导电性能外,金属氧化物在三维泡沫石墨烯表面生长之后,大大地提高了材料的比表面积,增加了与溶液的接触面积,拓展了该种材料在锂离子电池、超级电容器和生物传感器等方面的应用。随着研究者研究的深入,金属氧化物/三维泡沫石墨烯的优异性能一定可以得到很好的利用,最终可以将其做成电子、电化学以及传感器等领域的先进材料。

参考文献

[1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 183-191.

[2] Hou J B, Shao Y Y, Ellis M W, *et al.* Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: Fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13: 15384-15402.

[3] Liu Y X, Dong X C, Chen P. Biological and chemical sensors based on graphene materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 2283-2307.

[4] Huang Y X, Dong X C, Liu Y X, *et al.* Graphene-based biosensors for detection of bacteria and their metabolic activities[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 12358-12362.

[5] Huang Y X, Dong X C, Shi Y M, *et al.* Nanoelectronic biosensors based on CVD grown graphene[J]. *Nanoscale*, 2010, 2: 1485-1488.

[6] Meyer C J, Geim A K, Novoselov K S, *et al.* The structure of suspended graphene sheets[J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 60-63.

[7] Reina A, Jia X T, Ho J, *et al.* Few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 30-35.

[8] Li D, Muller M B, Gilje S, *et al.* Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. *Nanosheets*, 2008, 3(2): 101-105.

[9] Huang Z D, Zhang H Y, Chen Y M, *et al.* Microwave-assisted synthesis of functionalized graphene on Ni foams electrodes for supercapacitor application[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 108: 421-428.

[10] Liu J Y, Wang X H, Wang T S, *et al.* Functionalization of monolithic and porous three-dimensional graphene by one-step chitosan electrodeposition for enzymatic biosensor[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 19997-20002.

[11] Luo J S, Liu J L, Zeng Z Y, *et al.* Three-dimensional graphene foam supported Fe₃O₄ lithium battery anodes with long cycle life and high rate capability[J]. *Nano Letters*, 2013, 13: 6136-6143.

[12] Yue H Y, Huang S, Chang J, *et al.* ZnO nanowire arrays on 3D hierarchical graphene foam: Biomarker detection of Parkinson's disease[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1639-1646.

[13] Si P, Dong X C, Chen P, *et al.* A hierarchically structured composite of Mn₃O₄/3D graphene foam for flexible nonenzymatic biosensors[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1: 110-115.

[14] Marichy C, Bechelany M, Pinna N. Atomic layer deposition of nanostructured materials for energy and environmental applications[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 1017-1032.

[15] Hu X B, Ma M H, Zeng M Q, *et al.* Supercritical carbon dioxide anchored Fe₃O₄ nanoparticles on graphene foam and lithium battery performance[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 22527-22533.

[16] Deng J. Interconnected MnO₂ nanoflakes assembled on graphene foam as a binder-free and long-cycle life lithium battery anode[J]. *Carbon*, 2015, 92: 177-184.

[17] Fan H Q, Quan L X, Yuan M Q, *et al.* Thin Co₃O₄ nanosheet array on 3D porous graphene/nickel foam as a binder-free electrode for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 188: 222-229.

[18] Wu Z S, Pei S F, Ren W C, *et al.* Field emission of single-layer graphene films prepared by electrophoretic deposition[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(17): 1756-1760.

[19] Deng W, Lan W, Sun Y R, *et al.* Porous CoO nanostructures grown on three-dimension graphene foams for supercapacitors electrodes[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 433-438.

[20] Wang C D, Xu J L, Yuen M F, *et al.* Hierarchical composite electrodes of nickel oxide nanoflake 3D graphene for high-performance pseudocapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(40): 6372-6380.

[21] Bhuvana T, Kumar A, Sood A, *et al.* Contiguous petal-like carbon nanosheet outgrowths from graphite fibers by plasma CVD[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(3): 644-648.

[22] Yue H Y, Zhang H, Huang S, *et al.* Synthesis of ZnO nanowire arrays/3D graphene foam and application for determination of levodopa in the presence of uric acid[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, DOI:10.1016/j.bios.2016.01.078.

[23] Dong X C, Cao Y F, Wang J, *et al.* Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications[J]. *RSC Advances*, 2012, 2: 4364-4369. ■