

石墨烯/二氧化锰复合材料的制备及其电化学性能

周龙斐, 邱红梅[✉], 徐美, 路彦珍, 胡建玲, 王子娅, 王凤平

北京科技大学数理学院, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: hmqiu@ustb.edu.cn

摘 要 通过水热法在 160 °C 条件下成功制备了手风琴状石墨烯/MnO₂ 复合材料. 通过场发射扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、X 射线能量色散谱、BET 法以及拉曼光谱对材料进行表征. 结果表明, 手风琴状二氧化锰与层状石墨烯之间具有十分高效的贴合. 这种创新性设计有效地利用了石墨烯的高电导率、大比表面积以及二氧化锰的优秀赝电容行为. 电化学测试结果给出在 0.2 A·g⁻¹ 时, 样品的比电容高达 138 F·g⁻¹, 数倍增强于单独的二氧化锰或石墨烯样品.

关键词 二氧化锰; 石墨烯; 水热合成; 超级电容器

分类号 TB383; TM53

Synthesis and electrochemical properties of graphene/MnO₂ composites

ZHOU Long-fei, QIU Hong-mei[✉], XU Mei, LU Yan-zhen, HU Jian-ling, WANG Zi-ya, WANG Feng-ping

School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: hmqiu@ustb.edu.cn

ABSTRACT Accordion-like MnO₂-coated graphene composites were successfully prepared by a facile hydrothermal method at 160 °C. The as-products were characterized by field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive spectrometry, BET and Raman spectroscopy. The high capacitance of 138 F·g⁻¹ at 0.2 A·g⁻¹ is achieved with MnO₂/graphene composites as a supercapacitor electrode, much higher than that of a single MnO₂ or graphene electrode. The excellent electrochemical performance is attributed to the uniform MnO₂ nanosheet morphology, large surface area of graphene and stable chemical bonding of MnO₂ on the graphene substrate.

KEY WORDS manganese dioxide; graphene; hydrothermal synthesis; supercapacitors

超级电容器作为一种新型的电化学储能装置,具有功率密度大、充放电时间短、循环寿命长、经济环保等优点. 迄今为止,它被广泛应用于信息技术、移动通信、国防科技和航空航天等领域. 近几年电动汽车的兴起,也在很大程度上扩展了超级电容器的应用前景^[1]. 当前超级电容器的主要研究热点为电极材料,常用的电极材料有碳材料^[2-3]、导电聚合物^[4]和过渡金属氧化物^[5-6].

在所有的过渡金属氧化物研究中, MnO₂ 因为有高容量、价格低廉和绿色环保等优点而得到重视^[7]. 虽

然 MnO₂ 理论比电容能达到 1380 F·g⁻¹, 但它的导电性很差, 导致单纯的 MnO₂ 电化学性能极差. 所以 MnO₂ 一般不被单独用作电极材料, 必须和导电性好的材料复合. 石墨烯由于具有较高的比表面积和良好的导电性, 成为与 MnO₂ 复合的研究热点^[8].

在当前的研究中, 石墨烯和二氧化锰材料的复合主要采用的是共沉积方法. 这种方法制备的复合材料石墨烯和 MnO₂ 之间的附着力不够强, MnO₂ 很容易从石墨烯片层中脱落, 电极在使用过程中 MnO₂ 损耗过大, 材料的比电容下降严重. 如何制备均一稳定的石

收稿日期: 2015-11-04

基金项目: 中央高校基础科研基金资助项目(FRF-AS-13-004A; FRF-BR-14-024A); 北京科技大学基本科研业务费资助项目(FRF-BR-14-024A); 北京高等学校青年英才计划资助项目(YETP0390)

墨烯和 MnO_2 复合电极材料是现今研究的热点^[9]。本文介绍一种通过水热法快速简便制备石墨烯/ MnO_2 的方法。通过 X 射线衍射、场发射扫描电镜、透射电镜、选区区域衍射、X 射线能量色散谱、拉曼光谱仪、比表面积和电化学测试, 研究所得材料的晶体结构、表面形貌和电化学性能。

1 实验

1.1 样品制备

试剂均为分析纯, 所用石墨为天然石墨。

氧化石墨烯的制备: 氧化石墨烯采用 Hummers 法制备^[10]。取 2.5 g NaNO_3 和 5 g 石墨粉依次添加到 115 mL 浓硫酸中, 保持冰浴(0 °C) 磁力搅拌 30 min 后, 加入 15 g KMnO_4 , 在 35 °C 下搅拌 30 min。接着缓慢加入 250 mL 去离子水, 在 98 °C 下搅拌 15 min, 然后缓慢倒入 355 mL H_2O_2 溶液(质量分数 0.042%), 离心分离(3200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 5 min 得到固体。用过量的去离子水、 HCl (体积分数 20%) 和乙醇反复洗涤三次后, 40 °C 真空干燥 12 h, 得到氧化石墨烯粉末。

制备石墨烯: 石墨烯是通过水合肼还原氧化石墨烯的方法合成。取 50 mg 氧化石墨烯粉末分散在 100 mL 去离子水中, 搅拌并用超声处理 30 min, 之后离心(3000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 30 min。随后将所得固体用去离子水稀释到 100 mL, 搅拌均匀后逐滴加入氨水(质量分数, 25%) 直至溶液的 pH 值至 10。然后将 0.3 mL 的水合肼(质量分数 35%) 加入溶液中, 油浴保持 90 °C 并磁力搅拌 1 h, 而后渗析 12 h。将所得溶液离心分离(3200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 5 min 得到固体, 用过量的去离子水和乙醇反复洗涤三次后, 40 °C 真空干燥 12 h, 得到石墨烯粉末。

制备石墨烯/ MnO_2 : 将 1.0 mg 石墨烯加入到 30 mL 去离子水中, 超声 2 h, 再将 0.0237 g KMnO_4 加入石墨烯混合液中, 匀速搅拌 30 min。将所得混合液倒入 50 mL 聚四氟乙烯内杯高压釜中, 将反应釜放置在恒温干燥箱中于 160 °C 下恒温 3 h。待反应结束后得到黑色沉淀, 用去离子水和无水乙醇洗涤几次后, 60 °C 下干燥 12 h, 得到目标产物——石墨烯/ MnO_2 黑色粉末。

制备 MnO_2 : 制备过程中不添加石墨烯, 制得纯的 MnO_2 与石墨烯/ MnO_2 复合材料做电化学的性能比较。

1.2 样品表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert MPD 型, 铜靶, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 表征分析所合成样品的结构和物相组成; 用场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS SUP-ER55 型) 观察分析样品形貌结构; 采用高电压透射电子显微镜(TEM, JEOLJEM-2100)、选区区域衍射(SAED) 和 X 射线能量色散谱(EDS) 对样品结构进行表征; 用显微拉曼光谱仪(Horiba Jobin Yvon LabRAM

HR800, 激发波长为 532 nm) 对样品进行表征; 用 BET 比表面积分析仪(Micromeritics Gemini VII-2390) 对样品进行表征。

1.3 电化学测试

工作电极的制作: 首先, 将所需要测的材料(石墨烯/ MnO_2 、 MnO_2 或者石墨烯)、碳黑和聚四氟乙烯(PTFE) 分别按质量比 80:10:10 均匀分散在乙醇里。然后, 将所得混合物均匀地涂抹在泡沫镍衬底(1 cm × 1 cm) 上, 之后将涂抹好的泡沫镍放置在 100 °C 下干燥 12 h。各电极的装载质量约 3 mg。

所有电化学测试均在三电极装置下进行。涂抹有被测材料的泡沫镍作为工作电极, 铂片作为对电极, 甘汞电极作为参比电极, 电解质是 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液。循环伏安测试(CV) 电压为 0 ~ 0.8 V, 扫描速率分别为 10、20 和 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。恒电流充放电测试电压为 0 ~ 0.8 V, 电流密度分别为 0.2、0.5、1.0 和 2.0 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由恒电流充放电曲线计算材料的比电容, 计算公式如下:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

式中 C 为材料的比电容 I 为电流 Δt 为放电时间 ΔV 为放电电压差 m 为活性物质的质量。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构表征

石墨烯/ MnO_2 的合成和结构展示于图 1。在复合材料中, 石墨烯的主要作用是提高材料的导电性, 同时也为 MnO_2 纳米片的生长提供一个大的表面。并且, 这种复合材料具有多孔结构^[11-12], 此结构大大增加了复合材料有效的比表面积, 缩短了电解质中离子的扩散路径, 对于提高材料的比电容具有积极意义^[12]。

图 2 为石墨烯、 MnO_2 和石墨烯/ MnO_2 的扫描电镜图像。由图 2(a) 可观察到石墨烯为尺寸 5 ~ 10 μm 的手风琴状卷曲层状结构, 表面布满褶皱。右上角的插图是倍数更高的石墨烯扫描电镜图像, 可以看出石墨烯是由多张纸状纳米薄片堆叠而成, 这种堆叠使石墨烯获得更高的比表面积, 对电化学性能有积极影响。由图 2(b) 可以清晰地观察到 MnO_2 是由长度约 500 nm 的纳米薄片构成的纳米花。右上角的插图表明 MnO_2 纳米薄片厚度在 5 ~ 10 nm。图 2(c) 展示了石墨烯/ MnO_2 复合纳米材料的扫描电镜图像, 可以看出石墨烯/ MnO_2 与石墨烯形状相似, 表面更加粗糙, 原因是表面附着了一层 MnO_2 。图 2(d) 是图 2(c) 矩形部分的放大图, 可以清楚看到 MnO_2 堆叠在石墨烯的表面, 沿着石墨烯纳米片凸起的峰的两侧定向生长, 但并未将石墨烯表面的褶皱完全填满。 MnO_2 排列紧密, 牢固的附着在石墨烯上, 与石墨烯复合而成

的石墨烯/ MnO_2 呈现一种独特的多孔结构. 这种结构有效地增加了复合材料的比表面积, 缩短了电解

质中离子的扩散路径, 有利于石墨烯/ MnO_2 电化学性质的提升.

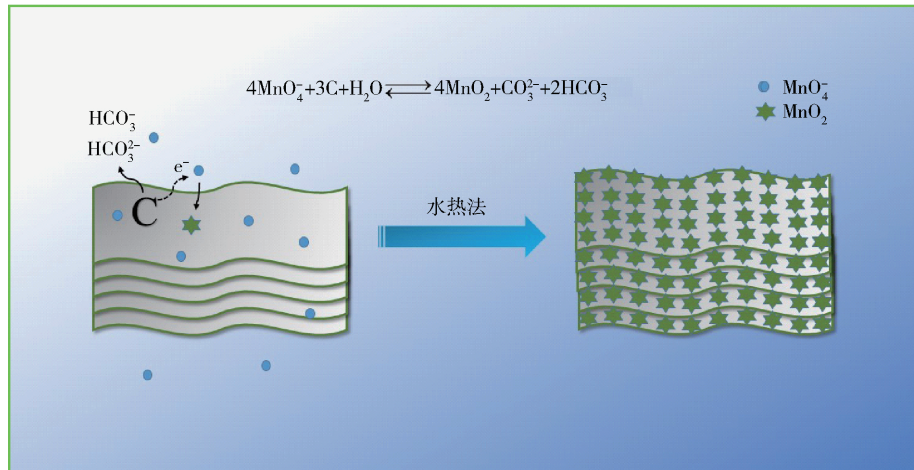


图1 石墨烯/ MnO_2 复合材料合成示意图

Fig.1 Schematic diagram of synthesizing the graphene/ MnO_2 composite

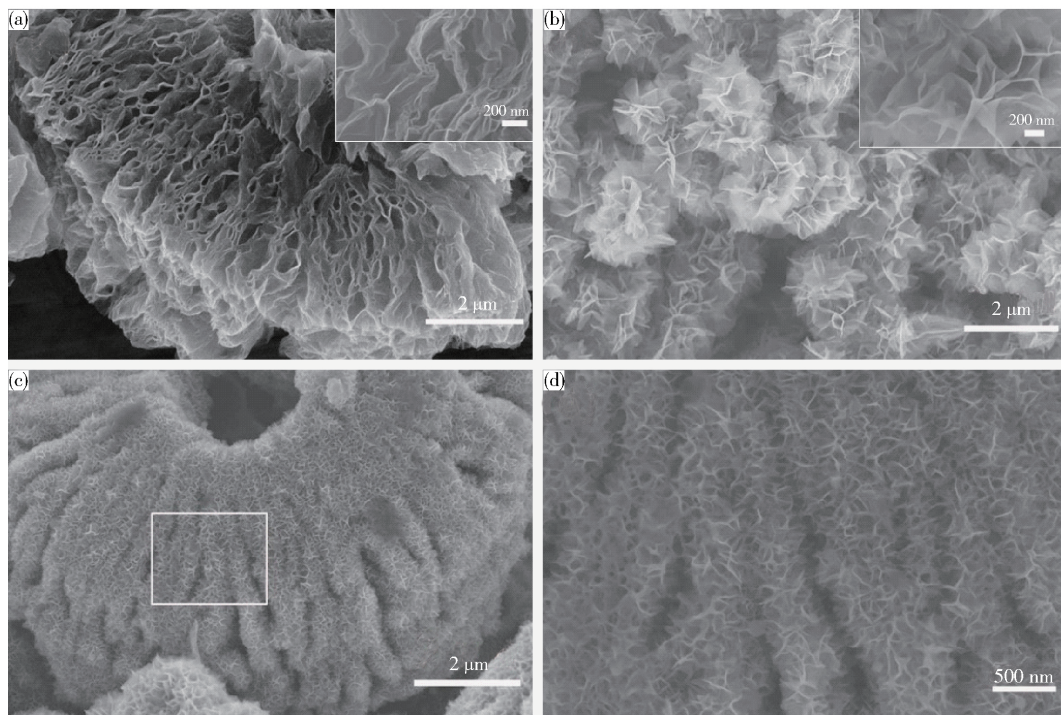


图2 试样的扫描电镜图像: (a) 石墨烯; (b) MnO_2 ; (c) 石墨烯/ MnO_2 ; (d) (c) 中矩形部分的放大图

Fig.2 FESEM images of samples: (a) graphene; (b) MnO_2 ; (c) graphene/ MnO_2 ; (d) enlarged image of the rectangle in (c)

图3 是石墨烯/ MnO_2 的透射电镜、选区衍射图像和能谱. 图3(a)展示了石墨烯/ MnO_2 的透射电镜图像, 可以看到石墨烯/ MnO_2 呈手风琴状, 与图2(c)一致. 图3(b)是图3(a)中矩形框A的高分辨透射电镜图像, 可以观察到石墨烯独特的蜂窝状结构, 面内原子间距0.14 nm^[13]. 然而从整个样品来看, 这种裸露在视野中的蜂窝状结构极少, 这从侧面反映了石墨烯几乎被 MnO_2 完全包裹. 图3(c)是图3(a)中矩形框B的

高分辨透射电镜图像, 显示了对应 $\delta\text{-MnO}_2$ (112) 和 (100) 晶面的晶格线, 线宽分别是0.21 nm 和0.24 nm. 左下角的插图是B矩形框对应的选区衍射图像, 三个同心环说明石墨烯/ MnO_2 中的 MnO_2 属于多晶. 图3(d)是石墨烯/ MnO_2 的能谱, 显示样品中含有C、Mn、O和K元素成分(其中Cu元素的峰来自测试所用的铜网), K元素来自所制备的水钠锰矿型(birnessite) $\delta\text{-MnO}_2$.

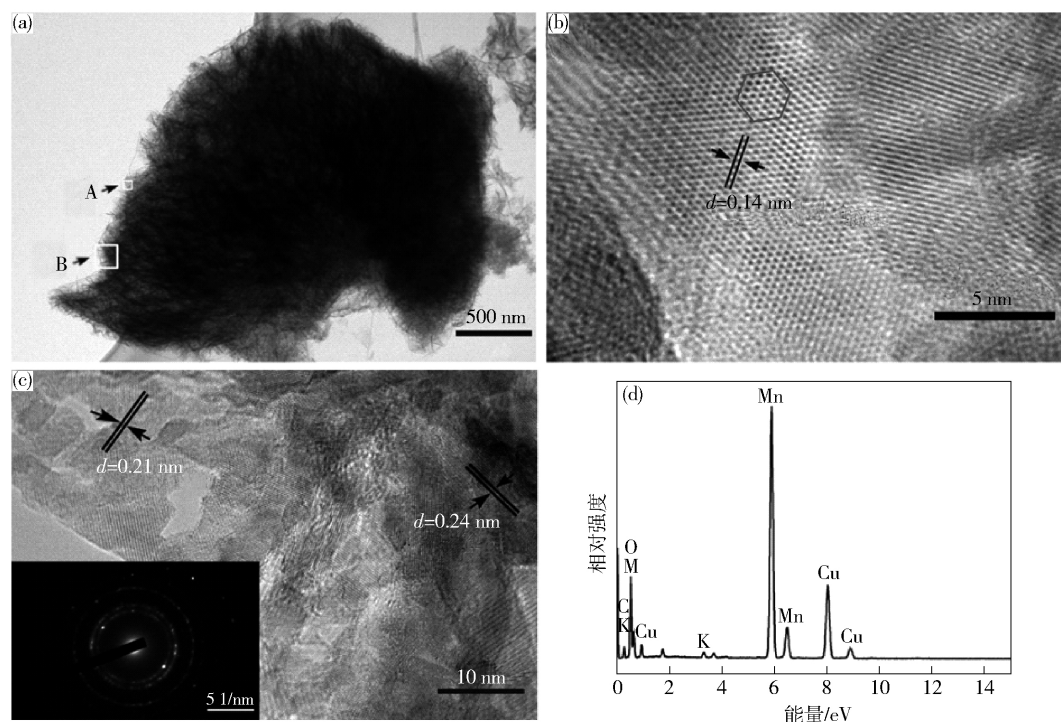


图3 石墨烯/ MnO_2 的低倍和高倍透射电镜图像、选区衍射图像和能谱: (a) 低倍透射电镜图像; (b) 图(a)中A高分辨透射电镜图像; (c) 图(a)中B高分辨透射电镜图像; (d) 能谱图

Fig.3 TEM images and EDS spectrum of graphene/ MnO_2 : (a) low-magnification TEM image; (b) high-magnification TEM image of A in (a); (c) high-magnification TEM images of B in (a); (d) EDS spectrum

图4(a)展示了石墨烯、 MnO_2 和石墨烯/ MnO_2 复合纳米材料的X射线衍射图谱. 在石墨烯的X射线衍射图谱中, $2\theta = 25^\circ$ 附近出现石墨烯的宽泛特征峰, 说明氧化石墨转变的石墨烯呈无定形态. 在 $2\theta = 43^\circ$ 左右出现石墨烯另一个不太明显的宽泛特征峰, 表明石墨烯发生一定的团聚. 对于制备的 MnO_2 X射线衍射图谱, 在 $2\theta = 12.2^\circ$ 、 24.7° 、 36.5° 和 65.7° 处出现较为明显的 δ - MnO_2 的四个特征峰(JCPDS: 6-0205), 分别对应水钠锰矿型 MnO_2 的(001)、(002)、(100)和(110)晶面. 在图中并没有观察到

其他相的杂质峰出现, 说明所制样品是纯相 MnO_2 . 石墨烯/ MnO_2 的X射线衍射图谱中观察到石墨烯和 MnO_2 的衍射峰, 但石墨烯的衍射峰并不明显, 而 MnO_2 的衍射峰强且尖锐, 说明石墨烯/ MnO_2 复合结构中 MnO_2 结晶性较好, 同样的结果也出现在Zhu等^[12]的报道中.

图4(b)展示了石墨烯、 MnO_2 和石墨烯/ MnO_2 的拉曼光谱. 石墨烯展示了典型的拉曼模式, D峰和G峰分别是在 1385 cm^{-1} 和 1595 cm^{-1} 处, 与之前的报道所述一致^[14]. 所制备的 MnO_2 的拉曼光谱, 562 cm^{-1}

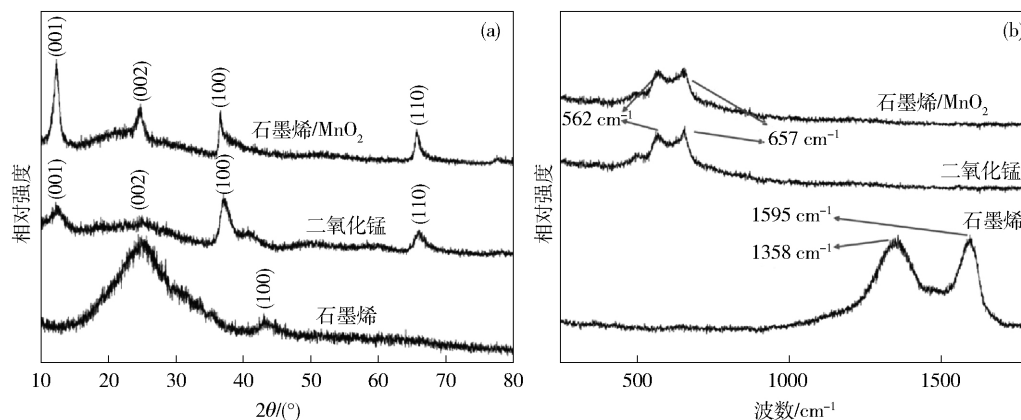


图4 试样的X射线衍射图谱(a)和拉曼光谱(b)

Fig.4 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of samples

和 657 cm^{-1} 处的峰对应于 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 MnO_6 八面体晶格中 Mn-O 键的振动模式^[15]. 石墨烯/ MnO_2 复合结构的拉曼光谱, 主要显示 $\delta\text{-MnO}_2$ 的两个峰, 石墨烯的特征峰表现并不明显.

2.2 样品的电化学性能

为了证明石墨烯/ MnO_2 在超级电容器领域的潜在应用, 利用标准三电极测试体系对样品进行了电化学性能测试. 以 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液为电解液, 分别在不同扫描速率和电流密度下测量循环伏安曲线和恒流充电性能. 图 5(a) 是石墨烯/ MnO_2 随扫描速度的增大的循环伏安曲线的变化情况. 所有的曲线基本保持对称的类矩形形状, 暗示其较快速的电流响应及赝电容能力. 随着扫描速度的增大, 曲线产生的畸变主要是氧化还原反应过程中不完全的离子和电子的交换的影响. 图 5(b) 为石墨烯/ MnO_2 的恒流充放电曲线. 显然, 样品在不同的电流密度下均显示出较高的

库伦效率. 较小的电压降和可逆的离子吸附及反应. 弯曲的曲线表明样品主要为赝电容反应机理. 基于恒流充放电曲线(式(1)), 在电流密度为 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时计算出的石墨烯/ MnO_2 比电容为 $138\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 较此前所报道的类似材料的比电容有明显的提高^[16-17]. 为证明本研究石墨烯/ MnO_2 样品对 MnO_2 样品电化学性能的较大增强作用, 图 6 给出相同条件下石墨烯/ MnO_2 、 MnO_2 和石墨烯样品的电化学性能测试. 可以看到, 石墨烯/ MnO_2 表现出远比 MnO_2 和石墨烯大得多的比电容. 其原因主要是相对石墨烯粉末, 石墨烯/ MnO_2 复合相的样品除具备石墨烯的电导率和比表面积外, 更有效地利用 MnO_2 极大的赝电容. 另一方面石墨烯/ MnO_2 样品又表现出明显高于 MnO_2 的电化学性能(比电容 $138\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 对 $90\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), 显示出明显的优势. 这主要是由于 MnO_2 和石墨烯之间良好的协同效应, 极大地补足了 MnO_2 所缺少的导电性能.

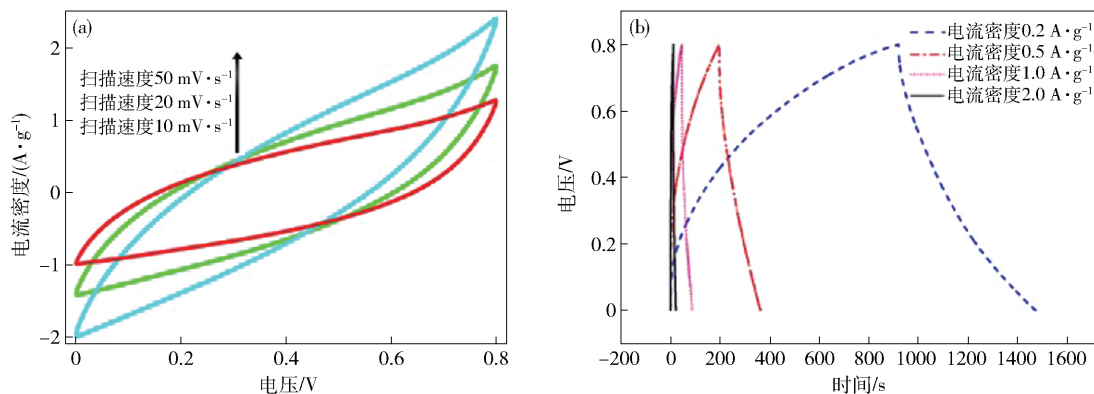


图5 石墨烯/ MnO_2 的循环伏安曲线(a) 和恒流充放电曲线(b)

Fig. 5 CV curves (a) and galvanostatic charge/discharge curves (b) of graphene/ MnO_2

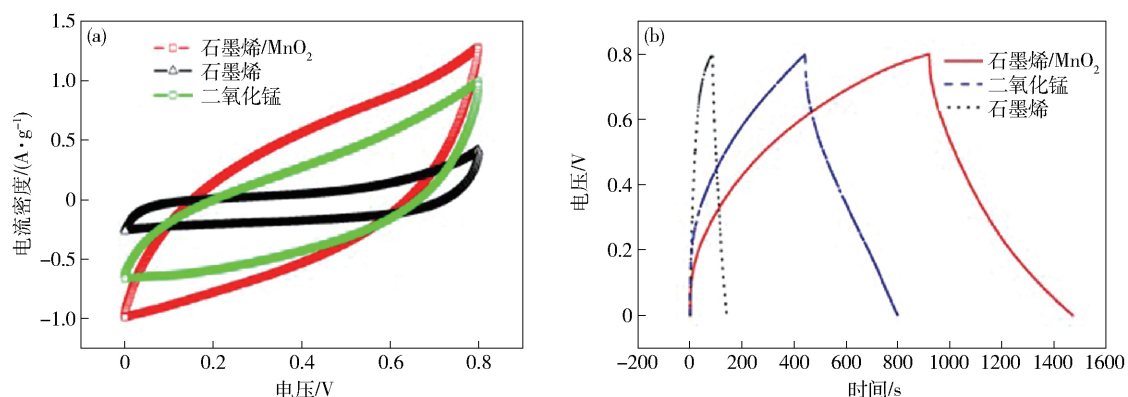


图6 三种试样在扫描速度为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线(a) 和 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电电流下的恒流充放电曲线(b)

Fig. 6 CV curves (a) of graphene/ MnO_2 , MnO_2 , and graphene electrodes at a scan rate of $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and galvanostatic charge/discharge curves (b) at a current densities $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

电极材料表面与电解液的有效接触面积是材料电化学特性的主要决定因素之一. 通过对材料的比表面积测试, 结果显示: 尽管石墨烯样品的比表面积 (480

$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 近 2 倍于石墨烯/ MnO_2 样品 ($254\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 石墨烯/ MnO_2 却表现出数十倍的比电容的提高. 这表明石墨烯/ MnO_2 样品充分利用了石墨烯多孔的特性, 基

于这种良好的复合机制,通过有效的协同作用将二氧化锰较高的赝电容特性得以充分发挥。

图7为石墨烯/ MnO_2 在扫描速度为 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的充放电循环测试曲线。可以看到通过2000次的充放电循环过程之后,石墨烯/ MnO_2 样品的容量保持率接近80%。这种较为稳定的电容特性主要归因于石墨烯/ MnO_2 样品对石墨烯材料良好导电性与双电层充放电机理的充分利用。主要的损耗出现在前100次循环过程中,可能是样品与电极之间连接不够稳固导致的部分样品脱落造成的。

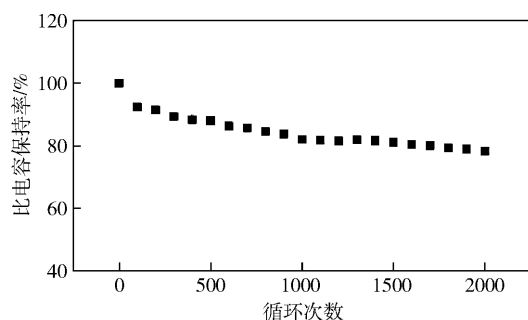


图7 石墨烯/ MnO_2 在扫描速度为 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环性能曲线

Fig. 7 Cycling stability of graphene/ MnO_2 at a current densities of $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

综上所述,促进石墨烯/ MnO_2 电化学性能增强的原因可以总结为以下几点:第一,与石墨烯复合所带来的电导率的大幅提高有利于迅速的电子传递;第二,合理的结合方式带来的比表面积有效利用;第三,花状 MnO_2 的薄片纳米结构有利于赝电容材料与电解液离子的有效交换。

3 结论

(1) 通过水热法快速简便地成功制备了均一稳定的石墨烯/ MnO_2 复合纳米材料,其石墨烯核是由很薄的纳米片堆叠而成,壳层表面紧密地附着厚度 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 的 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片,使其具有较大的比表面积($254 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。

(2) 利用循环伏安法和恒流充放电法,研究石墨烯/ MnO_2 的电化学性能。其中在放电电流密度为 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,复合材料的比电容为 $138 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,比纯 MnO_2 的要高很多,这归功于石墨烯/ MnO_2 高的比表面积和材料间的协同作用。

参 考 文 献

[1] Zhang Y, Wang L Z, Zhang A Q, et al. Impact of electrolyte additives (alkali metal salts) on the capacitive behavior of NiO -

based capacitors. *Korean J Chem Eng*, 2011, 28(2): 608

- [2] Zhang S L, Li Y M, Pan N. Graphene based supercapacitor fabricated by vacuum filtration deposition. *J Power Sources*, 2012, 206(1): 476
- [3] Wang D W, Li F, Chen Z G, et al. Synthesis and electrochemical property of boron-doped mesoporous carbon in supercapacitor. *Chem Mater*, 2008, 20(22): 7195
- [4] Chang H H, Chang C K, Tsai Y C, et al. Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor. *Carbon*, 2012, 50(6): 2331
- [5] Xiang C C, Li M, Zhi M J, et al. A reduced graphene oxide/ Co_3O_4 composite for supercapacitor electrode. *J Power Sources*, 2013, 226(6): 65
- [6] Patil U M, Salunkhe R R, Gurav K V, et al. Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application. *Appl Surf Sci*, 2008, 255(5): 2603
- [7] Li S H, Liu Q H, Qi L, et al. Progress in research on manganese dioxide electrode materials for electrochemical capacitors. *Chin J Anal Chem*, 2012, 40(3): 339
- [8] Chang J, Jin M H, Yao F, et al. Asymmetric supercapacitors based on graphene/ MnO_2 nanospheres and graphene/ MoO_3 nanosheets with high energy density. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(40): 5074
- [9] Zhang H, Xu M, Wang H J, et al. Adsorption of copper by aminopropyl functionalized mesoporous delta manganese dioxide from aqueous solution. *Colloids Surf A*, 2013, 435: 78
- [10] Wang G K, Sun X, Lu F Y, et al. Flexible pillared graphene-paper electrodes for high-performance electrochemical supercapacitors. *Small*, 2012, 8(3): 452
- [11] Li X L, Song H F, Wang H, et al. A nanocomposite of graphene/ MnO_2 nanoplatelets for high-capacity lithium storage. *J Appl Electrochem*, 2012, 42(12): 1065
- [12] Zhu J Y, He J H. Facile synthesis of graphene-wrapped honeycomb MnO_2 nanospheres and their application in supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(3): 1770
- [13] Dahmen U, Erni R, Radmilovic V, et al. Background, status and future of the transmission electron aberration-corrected microscope project. *Philos Trans R Soc A*, 2009, 367: 3795
- [14] Yan J, Fan Z J, Wei T, et al. Fast and reversible surface redox reaction of graphene- MnO_2 composites as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 2010, 48(13): 3825
- [15] Zhao G X, Li J X, et al. Synthesizing MnO_2 nanosheets from graphene oxide templates for high performance pseudosupercapacitors. *Chem Sci*, 2012, 3(2): 433
- [16] Fan Z J, Yan J, Wei T, et al. Asymmetric supercapacitors based on graphene/ MnO_2 and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(12): 2366
- [17] Wu Z S, Ren W, Wang D W, et al. High-energy MnO_2 nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5835