

DOI: 10.13208/j.electrochem.130724

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 189-193

Artical ID:1006-3471(2014)02-0189-05

Http://electrochem.xmu.edu.cn

石墨烯-氧化锌复合材料及其电化学性能

门传玲*, 王 婉, 曹 军

(上海理工大学能源与动力工程学院 上海 200093)

摘要: 采用 Hummers 法制得氧化石墨,再经溶剂热法一步合成石墨烯-氧化锌复合材料(GZO).在 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾电解液中,测试循环伏安曲线、交流阻抗谱图和计时电位曲线.结果表明,石墨烯-氧化锌复合材料电极的比电容为 $115\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,具有较好的循环寿命,改善了超级电容器的性能.

关键词: 石墨烯; 氧化锌; 超级电容器; 纳米复合材料; 循环伏安测试

中图分类号: O646

文献标识码: A

碳材料石墨烯有极佳的比电容、较高的化学稳定性和高比表面积^[1].石墨烯可通过水合肼还原氧化石墨^[2]、光催化还原^[3]和气相沉积^[4]等方法制备.二维纳米碳石墨烯可与金属氧化物复合,该复合金属氧化物还需防止石墨烯的团聚^[5].

目前,石墨烯-氧化锌复合材料合成及其在超级电容器中的应用的相关研究报道还不多,且电化学性能的测试并不全面.超声喷雾热解法将 ZnO 沉积在石墨烯薄膜上制备出石墨烯-氧化锌复合材料,研究表明其具备优异的长时间循环性能,最高比电容达到 $61.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,非常适合做超级电容器材料^[6].微波辅助合成法制备的石墨烯-氧化锌复合材料,在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 电解液环境中,最高比电容达到 $109\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,但合成反应复杂难控制^[7].最近有报道采用气相沉积法制备的三维结构石墨烯,再通过水热法复合氧化锌后,比电容高达 $400\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[8].

本文采用的 Hummers 法^[9]制得氧化石墨,再经溶剂热法一步合成石墨烯-氧化锌复合材料,用以改善超级电容器性能.

1 实 验

1.1 石墨烯/氧化锌材料的制备

将 50 mg 氧化石墨(Hummers 法制备)溶于 20 mL 乙二醇,超声搅拌 30 min,得到氧化石墨溶液.将 1 g 醋酸锌搅拌溶解于 30 mL 乙二醇,将醋酸锌溶液加入氧化石墨溶液,搅匀,再滴加 NaOH 溶

液,调至 pH 9,搅拌 30 min.又加入 0.03 mL 水合肼还原氧化石墨,而后将该混合溶液置于反应釜 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h,离心、去离子水洗涤、干燥,得石墨烯-氧化锌复合材料.

1.2 材料表征

用激光显微拉曼光谱仪、X-射线衍射仪、红外光谱和透射电子显微镜表征复合材料.

1.3 电化学测试

将复合材料与乙炔黑按质量比 85:15 混合,涂覆于泡沫镍上压制电极.与铂片对电极、饱和甘汞参比电极以及 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾为电解液组成三电极体系.使用 CHI660D 电化学工作站(上海辰华)测试电极的循环伏安曲线、计时电位曲线和交流阻抗谱图.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 是石墨烯-氧化锌复合材料(GZO)和氧化石墨(GO)的 XRD 谱图.从图 1 可以看出,GO 谱图在 10.6° 出现了氧化石墨(001)晶面峰(图 1a)^[10].GZO 谱图有 9 个主要的峰($2\theta = 31.7^{\circ}, 34.4^{\circ}, 36.2^{\circ}, 47.5^{\circ}, 56.6^{\circ}, 62.8^{\circ}, 66.3^{\circ}, 67.9^{\circ}$ 和 69.1°),分别对应于氧化锌 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)和(201)晶面峰.这表明 GZO 与 ZnO 一样,是纤维状结构.而 GZO 谱图没有呈现氧化石墨烯和石墨(其晶面峰值为 $2\theta = 26.5^{\circ}$)的典型峰

值,说明层状的 GO 或 G 已被剥离,若团聚状的 GO 或 G 被破坏(如剥离),那么其衍射峰将变弱,甚至消失^[11-12].

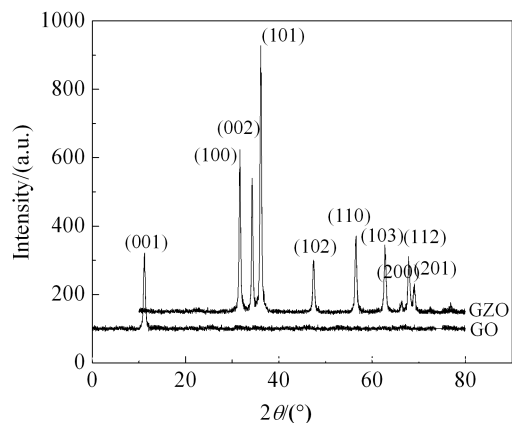


图 1 GZO 和 GO 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of GZO and GO

图 2 是 GO 和 GZO 的拉曼光谱图. 从图 2 可以看出,氧化石墨烯在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处有吸收峰,其分别对应为 D 峰和 G 峰. 拉曼光谱通过对比 G 峰和 D 峰的强度可表征石墨烯的微观结构. 位于 E_{2g} 的 G 峰对应于有序的 sp^2 键结构,而 D 峰则对应于石墨烯边缘的缺陷以及无定形结构^[13]. D 峰与 G 峰相对强度 $I(\text{D})/I(\text{G})$ 与样品的石墨微晶尺寸大小 L_a 有关, D 峰增强服从 TK 关系, $I(\text{D})/I(\text{G}) \propto 1/L_a$. 与氧化石墨烯相比, GZO 的 $I(\text{D})/I(\text{G})$ 明显增强,表明氧化石墨已向石墨烯转变^[14-15].

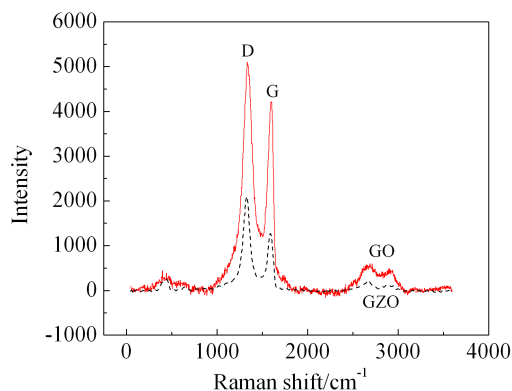


图 2 GZO 和 GO 的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of GZO and GO

图 3 是 GO 和 GZO 样品的红外光谱图. 3391 cm^{-1} 是高频区 OH 的伸缩振动; $2000 \sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 较宽的谱峰系氧化石墨吸收的水分子, 其吸湿性较强; 1615 cm^{-1} 中频区对应于石墨长程有序的 sp^2 结构; 1728 cm^{-1} 附近即为 GO 边缘羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 振动; 1215 cm^{-1} 为氧化石墨表面环氧官能团 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动^[16-17]; 1060 cm^{-1} 附近, 是醇 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动. 1092 cm^{-1} 附近对应于 $\text{C}-\text{OH}$, 其氧化石墨特征已完全消失了; 1386 cm^{-1} 附近归属于石墨烯振动, 此时氧化石墨已向石墨烯的转变. 424 cm^{-1} 附近则可归属于 $\text{Zn}-\text{O}$ 伸缩振动.

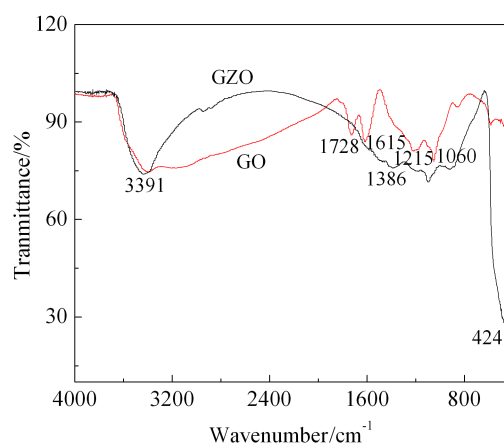


图 3 GZO 和 GO 样品的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of GZO and GO

图 4 为 GZO 复合材料的扫描电子显微镜(图 4A)和透射电子显微镜(图 4B)图. 图 4A 中大量团簇状的、有很多孔隙的是 ZnO, 而稍有褶皱的是完整石墨烯片层与 ZnO 完全连在一起, 且 ZnO 连接在石墨烯的平面和边缘部位, 这是由于石墨烯片层表面的含氧官能团所致. 由图还可看到, 石墨烯的

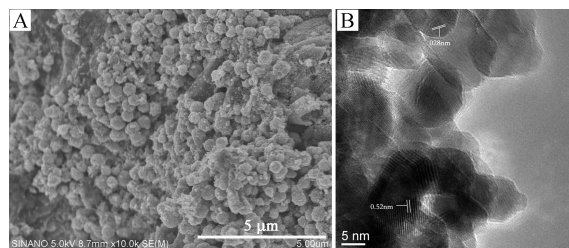


图 4 GZO 的 SEM 图(A)和 TEM 图(B)

Fig. 4 SEM (A) and TEM (B) images of GZO

量比较稀少,可能有两个原因,一是当时被还原的氧化石墨烯本身就比较少,二是石墨烯被大量的团簇状 ZnO 包裹在里面.从图 4B 可以看到,氧化锌晶格间距 0.52 nm(对应于(002)晶面峰)和 0.28 nm(对应于(100)晶面峰).

2.2 材料电化学测试结果

图 5 给出 GZO 复合材料电极不同扫速的循环伏安曲线.可以看出,随扫描速率的增加,其曲线对称性降低,电化学极化和浓差极化增强, $-0.4 \sim 0$ V 的电容来自双电层, $-1 \sim -0.4$ V 的电容即为双电层电容和法拉第赝电容.图 6 为 GZO 复合材料电极比电容-扫描速率曲线.从图 6 看出 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 比电容为 $115 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 比电容为 $46 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,其保持率仅为 40%.随着扫速增加,比电容下降明显,故其不适宜大电流充放电.

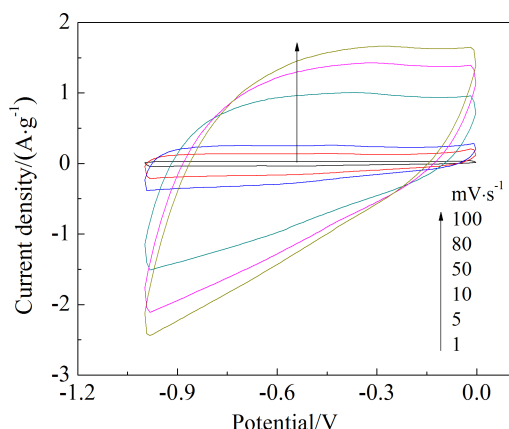


图 5 不同扫描速率 GZO 复合材料电极的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of GZO with different scan rates

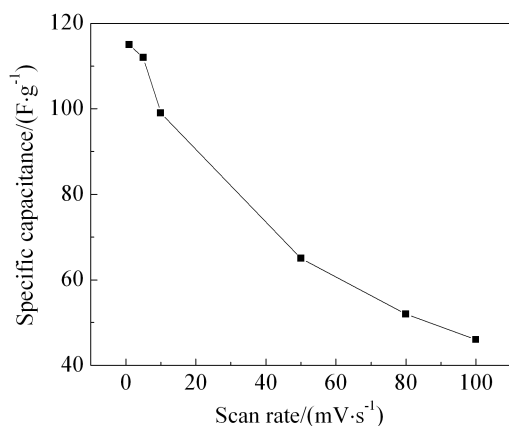


图 6 GZO 复合材料电极比电容-扫描速率曲线

Fig. 6 Plot of specific capacitance verse scan rate for GZO

图 7 为 GZO 复合材料电极的交流阻抗谱图.可以看出,在高频区时,扩散控制消失,电极反应以电化学控制为主,曲线与 X 轴的交点即为这一复合材料的电解液电阻 R_E , R_E 很小仅为 0.6Ω ,而低的内阻在储能器件中很重要,可以减少充放电过程中不必要的能量损失.中高频区的半圆外推与 X 轴相交,可以估算出电解液电阻 R_E 与电荷转移电阻 R_{CT} 之和,大小约为 2.5Ω ,说明有一定的电化极化现象.而石墨烯的交流阻抗谱图中半圆相应的电荷转移电阻为 $9.8 \Omega^{[8]}$,说明氧化锌颗粒的存在一定程度上改善了电荷转移对电极反应的影响.处于低频区时,扩散控制越来越重要,阻抗谱出现 Warburg 线,它是离子从电解液向电极表面扩散引起的.与纯石墨烯不同,低频区并不是一条竖直的直线,说明形成的不是理想双电层电容,而是由双电层电容和法拉第赝电容共同组成.

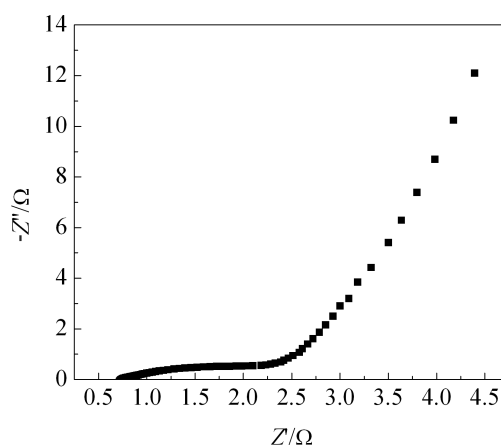


图 7 GZO 复合材料电极的交流阻抗谱图

Fig. 7 Nyquist plot of GZO

图 8 是 GZO 复合材料电极 $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流的充放电曲线.在 $-0.2 \sim 0$ V 和 $-1.0 \text{ V} \sim -0.2$ V 有两段电位下降区,前者是短放电过程,受双电层电容控制,后者因于双电层电容和氧化锌产生的法拉第赝电容.图 9 为 GZO 复合材料电极不同倍率的比电容曲线. $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 比电容 $71 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 比电容仅为 $9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,其电容保持率为 13%.电流增加,其比电容速降.

3 结 论

采用溶剂热法,以乙二醇为溶剂和还原剂,使 ZnO 粒子附着于石墨烯片层表面,得到石墨烯-氧

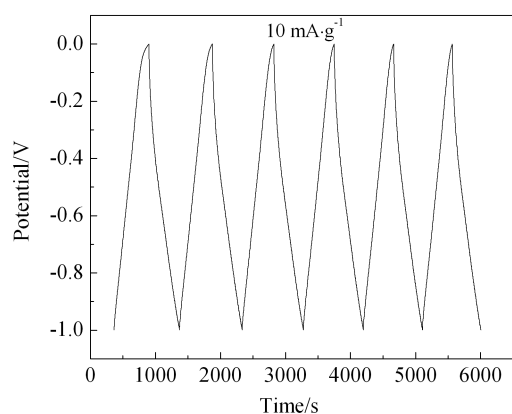


图 8 GZO 复合材料电极的充放电曲线(电流 $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig. 8 Charge-discharge curve of GZO at $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

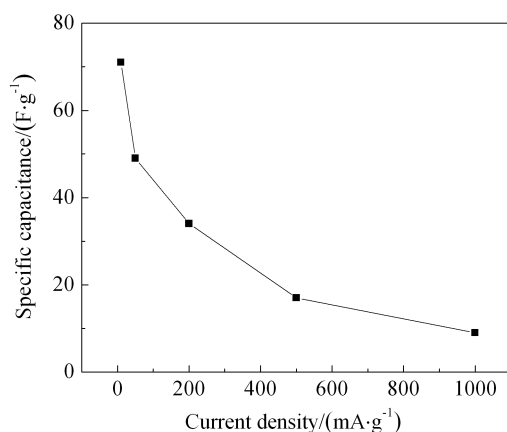


图 9 GZO 复合材料电极不同倍率的比电容曲线

Fig. 9 Plot of specific capacitance verse current density for GZO

化锌纳米复合材料. 其内阻较低, 可减小充放电过程能量损失, 最大比电容仅 $115 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 扫速增加, 其电化学极化和浓差极化增强, 电容保持率为 13%~40%, 其高功率性能有待改善.

参考文献(References):

- [1] Li D, Kaner R B. Graphene-based materials[J]. Science, 2008, 320(5880): 1170-1171.
- [2] Si Y, Samulski E T. Synthesis of water soluble graphene [J]. Nano Letters, 2008, 8(6): 1679-1682.
- [3] Williams G, Seger B, Kamat P V. TiO_2 -graphene nanocomposites. UV-Assisted photo catalytic reduction of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2008, 2(7): 1487-1491.
- [4] Li X L, Wang X R, et al. Chemically derived ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors[J]. Science, 2008, 319(5867): 1229-1232.
- [5] Paek S M, Yoo E, Honma I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO_2 /graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure[J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 72-75.
- [6] Lu T, Zhang Y, Li H, et al. Electrochemical behaviors of graphene-ZnO and graphene- SnO_2 composite films for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(13): 4170-4173.
- [7] Ramadoss A, Kim S J. Facile preparation and electrochemical characterization of graphene/ZnO nanocomposite for supercapacitor applications[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 140(1): 405-411.
- [8] 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(10): 4364-4369.
- [9] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [10] Li Q, Li Z, Chen M, et al. Real-time study of graphene's phase transition in polymer matrices [J]. Nano Letters, 2009, 9(5): 2129-2132.
- [11] Xu C, Wang X, Zhu J W. Graphene metal particle nanocomposites[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 122(50): 19841-19845.
- [12] Cai D Y, Song M. Preparation of fully exfoliated graphite oxide nanoplatelets in organic solvents[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(35): 3678-3680.
- [13] Obraztsov A N. Chemical vapour deposition: Making grapheme on a large scale[J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4: 212-213.
- [14] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nano sheets via chemical reduction of exfoliated grapheme oxide[J]. Carbon, 2007, 45: 1558-1565.
- [15] Park S, An J, Jung I, et al. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents[J]. Nano Letters, 2009, 9(4): 1593-1597.
- [16] Nethravathi C, Rajamathi M. Colloidal dispersion and reassembly of alkylamine intercalated graphite oxide in alcohols[J]. Carbon, 2008, 46: 1994-1998.
- [17] Matsuo Y, Miyabe T, Fukutsuka T, et al. Preparation and characterization of alkylamine-intercalated graphite oxides[J]. Carbon, 2007, 45: 1005-1012.

Fabrication and Electrochemical Properties of Graphene-ZnO Nanocomposite

MEN Chuan-ling*, WANG Wan, CAO Jun

*(University of Shanghai for Science and Technology, School of Energy and Power Engineering,
Shanghai 200093, China)*

Abstract: In this work, the graphene-ZnO nanocomposite was successfully synthesized through a one-step solvothermal approach, using ethylene glycol as the solvent and reducing agent. The ZnO particles could be attached to the surfaces and edges of graphene sheet. The electrochemical performance of the nanocomposite was investigated by performing cyclic voltammetry, A.C. impedance and chronopotentiometry tests in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH. The results showed that the graphene-ZnO nanocomposite exhibited a nice electrochemical specific capacitance of $115 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ determined in cyclic voltammetry test, or $71 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ evaluated in chronopotentiometry test and good reversible charge/discharge behavior.

Key words: graphene; ZnO; supercapacitors; nanocomposite; cyclic voltammetry