[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201409152

www.whxb.pku.edu.cn

水热反应温度对三维还原氧化石墨烯的形貌、结构和超级电容性能的影响

汪建德¹ 彭同江^{2,3,*} 孙红娟³ 侯云丹¹⁽¹⁾西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; ⁽²⁾西南科技大学分析测试中心, 四川 绵阳 621010;⁽³⁾西南科技大学矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010)

摘要: 以氧化石墨凝胶制备的氧化石墨烯溶胶为前驱体, 在 120–220 °C 条件下, 采用水热法制备了系列不同还原程度的三维还原氧化石墨烯, 采用扫描电镜(SEM), X射线衍射(XRD), 傅里叶变换红外(FTIR)光谱, X射线光电子能谱(XPS)和电化学测试等手段研究了水热反应温度对材料形貌、结构和超级电容性能的影响. 结果表明: 采用水热法制备的三维还原氧化石墨烯呈多孔网状结构, 材料的体积和内部网状孔径随着水热反应温度的升高而减小; 同时, 氧化石墨烯的还原程度随反应温度的升高而增加, 有序度提高, 其结构逐渐向着类石墨结构转化; 而材料的比电容和能量密度则随反应温度的升高呈现出先增大后减小的趋势, 且均以双电层电容为主; 相比之下, 当水热反应温度为 180 °C 时, 制备的三维还原氧化石墨烯具有最佳的超级电容性能, 在电解液为 6 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液中, 0.5 A·g⁻¹ 电流密度下其比电容达到 315 F·g⁻¹, 10 A·g⁻¹ 时仍能保持 212 F·g⁻¹ 的高比容量, 能量密度为 40.5 Wh·kg⁻¹, 5000 次循环后比电容保持率为 86%, 表现出了良好的电化学性能.

关键词: 氧化石墨凝胶; 水热法; 多孔网状; 超级电容器; 比电容

中图分类号: O646

Effect of the Hydrothermal Reaction Temperature on Three-Dimensional Reduced Graphene Oxide's Appearance, Structure and Super Capacitor Performance

WANG Jian-De¹ PENG Tong-Jiang^{2,3,*} SUN Hong-Juan³ HOU Yun-Dan¹

⁽¹⁾School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan Province, P. R. China; ⁽²⁾Center of Forecasting and Analysis, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan Province, P. R. China; ⁽³⁾Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan Province, P. R. China)

Abstract: Three-dimensional reduction of graphene oxide with a series of different degrees of reduction was performed by the hydrothermal method in the temperature range from 120 to 220 °C, with graphene oxide sols as the precursor and prepared by graphite oxide gels. The effect of the temperature of the hydrothermal reaction on the materials' appearance, structure, and super capacitor performance was investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and electrochemical measurements. The results show that the prepared three dimensional reduction of graphene oxide was porous and reticulated, and its volume and inner mesh aperture gradually decreased with increasing temperature, while its degree of reduction and order increased at the same time, and its structure gradually transformed to the graphite oxide structure. However, the materials' specific capacitance

Received: July 28, 2014; Revised: September 15, 2014; Published on Web: September 15, 2014.

*Corresponding author. Email: tjpeng@swust.edu.cn; Tel: +86-816-2419276.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (41272051), Dr Fund Project of Southwest University of Science and Technology, China (11ZX7135), Postgraduate Innovation Fund Project of Southwest University of Science and Technology, China (14ycx003). 国家自然科学基金(41272051), 西南科技大学博士基金(11ZX7135)及西南科技大学研究生创新基金(14ycx003)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

and energy density showed the tendency of first increasing and then decreasing, with the electric double-layer capacitor mainly remaining. The three-dimensional reduction of graphene oxide materials at 180 °C resulted in the best super capacitor performance, with a specific capacitance of 315 F·g⁻¹ when the current density was 0.5 A·g⁻¹ and 212 F·g⁻¹ when the current density was 10 A·g⁻¹. Its energy density was 40.5 Wh·kg⁻¹ and its specific capacitance was 86% after 5000 cycles, with all these properties indicating its good super capacitor performance.

Key Words: Graphite oxide gel; Hydrothermal method; Porous and reticulated; Supercapacitor; Specific capacitance

1 引言

超级电容器是介于普通电容器和二次电池之间的一种新型储能器件,具有循环寿命长、充放电速度快、无污染等诸多显著性优势,¹⁻⁴在能源和电子器件等领域有着广阔的应用前景.⁵电极材料是决定超级电容器性能优劣的关键部分,目前主要的电极材料包括碳材料、^{6,7}过渡金属氧化物、^{8,9}导电聚合物^{10,11}及其复合材料,¹²⁻¹⁵其中碳材料由于价格低廉、导电性好和比表面积大是超级电容器中最为常用的电极材料.

石墨烯¹⁶作为继富勒烯和碳纳米管之后的又一新型碳材料,有着超大的理论比表面积¹⁷和超强的导电性,¹⁸将石墨烯用作超级电容器电极材料的相关研究已有大量报道,^{19,20}但不同方法和条件所制备的石墨烯在形貌、结构及性能上存在着显著的差异.近来采用水热法制备得到的三维石墨烯相比于化学还原法和热还原法而言,表现出了更好的电化学性能,²¹⁻²³但相关文献报道并不多,其制备条件还有待更深层次的研究.Xu等²⁴采用水热法制备了三维泡沫状石墨烯,研究了氧化石墨烯(GO)的浓度以及水热反应时间对材料结构和性能的影响,发现当氧化石墨烯的浓度在1 mg·mL⁻¹及以上时,石墨烯片之间才能够互相交织,联接形成三维网状结构,且随水热反应时间的增加,材料的电导率逐渐增大,作为超级电容器的电极材料时最高比电容可达220 F·g⁻¹.Ruoff课题组²⁵通过水热法制备了三维多孔石墨烯材料,研究了pH值对三维多孔石墨烯结构的影响,发现在碱性条件下,由于存在着较强的静电排斥力,使得氧化石墨烯片更易于均匀分散,随水热反应时间的增加,大部分含氧官能团被去除,范德华力的作用使石墨烯片之间开始逐渐团聚,难以互相联接形成多孔网状结构.而温度是进行水热反应的重要条件,温度越高,氧化石墨烯的还原程度越高,但目前还未见研究水热反应温度对三维石墨烯的形貌、结构和超级电容性能影响的相

关报道.

本文采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯凝胶,将其超声分散制备氧化石墨烯溶胶,再以氧化石墨烯溶胶为前驱体,在不同温度条件下采用一步水热法制备得到系列不同还原程度的三维还原氧化石墨烯,并采用扫描电镜(SEM),X射线衍射(XRD),傅里叶变换红外(FTIR)光谱和电化学工作站对其形貌、结构和超级电容性能进行表征,以揭示水热反应温度对三维还原氧化石墨烯(RGO)的形貌、结构和超级电容性能的影响规律.

2 实验

2.1 原料及仪器

天然鳞片石墨(青岛申墅石墨制品厂,含碳量90.0%–99.9%,200目);高锰酸钾和浓硫酸(国药试剂,分析纯);5% H₂O₂溶液和0.05 mol·L⁻¹的HCl溶液(成都金山化学试剂);实验用水均为去离子水(>10 MΩ·cm).DF-101S型恒温水浴电磁搅拌器(巩义予华仪器公司),JT2003型电子天平(上海舜宇仪器公司),FreeZone型冷冻干燥机(美国Labconco公司).

2.2 样品的制备

氧化石墨烯凝胶的制备.在25 mL 98%的浓硫酸中,冰浴条件下缓慢加入1 g鳞片石墨,搅拌30 min,使二者充分混合均匀;称取4 g KMnO₄缓慢加入到上述混合液中,35 °C条件下继续搅拌2 h;反应结束后用蒸馏水将反应液(温度控制在60–80 °C)稀释至500 mL左右,然后加入适量5%的H₂O₂至溶液不再冒气泡为止;再加入10 mL 5%的HCl溶液,并用大量的去离子水充分透析至中性,过滤,得到氧化石墨烯凝胶.

氧化石墨烯溶胶的制备.称取一定量的氧化石墨烯凝胶在60 °C条件下干燥12 h,确定氧化石墨烯凝胶在干燥前后的质量比,再称取相当于0.2 g干燥氧化石墨烯质量的氧化石墨烯凝胶,加入一定量的去离子水配制成浓度为1 mg·mL⁻¹的悬浮液,超声3 h得到氧

化石墨烯溶胶, 取部分过滤、干燥得到氧化石墨烯。

三维还原氧化石墨烯的制备. 将所制备的氧化石墨烯溶胶加入到内衬为聚四氟乙烯的水热反应釜中, 在不同温度(120, 140, 160, 180, 200 和 220 °C)条件下水热反应 12 h, 反应结束后冷却至室温, 取出样品, 得到三维还原氧化石墨烯水凝胶; 然后, 用小刀将其切成薄片冷冻干燥 12 h, 得到系列不同还原程度的三维还原氧化石墨烯, 分别将样品标记为 RGO-120, RGO-140, RGO-160, RGO-180, RGO-200, RGO-220. 三维还原氧化石墨烯的主要制备过程如图 1 所示。

工作电极的制备. 分别将冷冻干燥完全的三维还原氧化石墨烯切成 1 cm×1 cm 的方形薄片, 质量约为 2 mg, 将其压制在泡沫镍集流体上, 8 MPa 压力保持 0.5 min, 将制备好的工作电极在电解液中浸泡 2 h 备用。

2.3 样品表征

XRD 分析采用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, 发射狭缝(DS): (1/2)°, 防散射狭缝(SS): 0.04°, 接收狭缝(AAS): 5.5 mm, 扫描范围: 3°–80°; FTIR 分析采用美国尼高力仪器公司生产的 Nicolet-5700 型红外光谱仪, 扫描范围: 4000–400 cm⁻¹, KBr 压片法制样. 微形貌的 SEM 分析采用德国蔡司仪器公司生产的 Ultra 55 型场发射扫描电子显微镜. X 射线光电子能谱(XPS)分析采用英国 Kratos 公司的 XSAM800 型多功能表面分析电子能谱仪, Al 靶(1486.6 eV), X 光枪功率 12 kV×15 mA, 采用 FAT 方式, 数据采用污染碳 C 1s (284.8 eV)校正。

超级电容性能测试采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660E 型电化学工作站, 电解液为 6 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液, 铂片电极(1.5 cm×1.5 cm)为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极, 选用三电极测试体系. 恒电流充放电(GCD)测试的电位范围为 -1 – 0

V; 电流密度分别为 0.5, 1, 2, 3, 5 和 10 A·g⁻¹, 循环伏安(CV)的测试范围为 -1 – 0 V, 扫描速率分别为 5, 10, 20, 30 和 50 mV·s⁻¹; 电化学交流阻抗谱(EIS)的测试频率为 0.01–100 kHz, 振幅为 5 mV。

3 结果与讨论

3.1 形貌特征及变化

图 2 为系列不同还原程度三维还原氧化石墨烯水凝胶的整体形貌及样品 RGO-*X* (*X*=120, 140, 160, 180, 200) 的 SEM 图. 从图(a)可看出, 当水热反应温度为 120 °C 时, 样品无固定结构, 当反应温度为 140–220 °C 时, 样品保持稳定的三维结构, 且其尺寸随着水热反应温度的升高逐渐减小; 而从图(b, c, d, e)的 SEM 图可看出, 四个样品的微观形貌均呈现出相互交织的多孔网状结构, 且网状孔径随着水热反应温度的升高而逐渐减小。

出现这一现象的原因主要是由于在 120 °C 时还原能力较弱, RGO-120 还存在着较多含氧官能团, 因而存在着较强的负电性和亲水性, 阻碍了氧化石墨烯片的凝聚作用, 从而未能形成稳定的三维结构;²⁵ 当温度从 140 °C 升高到 220 °C 时, 含氧官能团逐渐被去除, GO 的还原程度增加, 静电和亲水作用力减弱, 片片之间开始相互交织自组装在一起形成了较为稳定的三维结构; 但随着水热反应温度的升高, GO 的还原程度增加, 凝聚作用力增强, 片片之间叠置更为紧密, 团聚变得严重, 网状孔径变小, 从而导致三维结构尺寸出现逐渐减小的趋势。²⁶

3.2 结构的变化

图 3 为样品 GO 和 RGO-*X* (*X*=120, 140, 160, 180, 200, 220) 的 XRD 图. 可以看出, 样品 GO 的特征衍射峰对应的层间距(*d*)值为 0.954 nm, 峰形尖锐, 表现为典型的 GO 的衍射特征。²⁷ 而经水热反应后, 当反应温度为 120 °C 时, 存在着峰强较弱、峰形宽化的两个特征衍射峰, 对应的 *d* 值分别为 0.778 和

图 1 三维还原氧化石墨烯的制备过程

Fig.1 Preparation process of the three dimensional reduced graphene oxide

图2 样品的整体形貌(a)和SEM图像(b, c, d, e)

Fig.2 Morphology photographs (a) and SEM images of samples (b, c, d, e)

(a) RGO- X ($X=120, 140, 160, 180, 200, 220$), (b) RGO-140, (c) RGO-160, (d) RGO-180, (e) RGO-200. X denotes temperature of reaction for sample, unit in $^{\circ}\text{C}$.

0.387 nm; 当反应温度在 140–220 $^{\circ}\text{C}$ 时, GO 的特征衍射峰消失, 2θ 值在 20° – 30° 范围内均只出现一峰宽较大的衍射峰, 且随着水热反应温度的升高, 峰位逐渐向着高角度区一侧移动, 对应的 d 值从 0.375 nm 逐渐减小到 0.362 nm, 峰形也由弥散的隆峰逐渐变为半高宽较小的钝峰。由此可表明, 随着水热反应温度的增加, 即便石墨烯片之间的凝聚作用力得到增强, 但也只能形成较为有序的一类石墨结构(石墨 $d_{(002)}$ 为 0.335 nm)。

从图 4 的 Raman 谱图可看出, 所有样品均在 1595 和 1355 cm^{-1} 处产生强度和峰宽都较大的拉曼散射峰, 分别对应为 G 峰和 D 峰, 且 D 峰与 G 峰的积分强度之比(即 I_D/I_G)决定着样品晶体结构的有序度,

I_D/I_G 值越大, 则样品的缺陷越多, 有序度越低。²⁸ 可以看出, 随着水热反应温度的升高, I_D/I_G 值从 1.29 增大到 1.53 后再减小到 1.50, 而水热反应温度在 140 $^{\circ}\text{C}$ 以上时增减幅度很小。这主要是由于在低温时, 还原能力较弱, 缺陷较少, 从而具有较小的 I_D/I_G 值; 当温度升高至 140 $^{\circ}\text{C}$ 及以上时, 还原能力变强, 缺陷增多, I_D/I_G 值逐渐增大, 但当 GO 还原程度增加时, 石墨烯片层之间易团聚, 结构又趋于有序, 则出现 I_D/I_G 值减小的趋势。

3.3 含氧官能团的变化

图 5 为样品 GO 和 RGO- X ($X=120, 140, 160, 180, 200, 220$) 的 FTIR 图。可看出, 在 GO 结构中含有多种含氧官能团, 其中在 1732 cm^{-1} 处对应为 $\text{C}=\text{O}$

图3 不同 d 值样品GO和RGO- X 的XRD图Fig.3 XRD patterns of samples GO and RGO- X with different d values
 d : layer spacing 图4 不同 I_D/I_G 时样品RGO- X 的Raman图Fig.4 Raman spectra of samples RGO- X with different I_D/I_G ratios

键的伸缩振动峰, 1631 cm^{-1} 处为水分子中OH的弯曲振动峰, 1400 cm^{-1} 为羧基中OH的弯曲振动峰, 1225 cm^{-1} 为C—O—C的伸缩振动峰, 1052 cm^{-1} 为C—OH的伸缩振动峰,²⁵而在 3420 和 3125 cm^{-1} 处存在着两强吸收峰,对应于水分子的伸缩振动峰和与含氧官能团形成氢键的水分子的伸缩振动峰,与报道的GO的表征结果²⁹一致。

相对于GO而言,经水热反应后,三维还原氧化石墨烯结构中羧基官能团的振动峰基本消失,且随水热反应温度的升高,C—OH和C—O—C的伸缩振动峰强度明显减弱。从图6的XPS测定结果同样可看出,随着水热反应温度的升高,C/O原子比逐渐升高,表明经水热反应不仅可实现GO的还原,且随着反应温度的升高,GO的还原程度增加,使得碳原子结构层逐渐向石墨结构层转化,有序度提高。

3.4 超级电容性能的变化

3.4.1 循环伏安和充放电分析

图5 样品GO和RGO-X的FTIR图

Fig.5 FTIR spectra of samples GO and RGO-X

图6 样品RGO-X的C/O原子比与温度的关系图

Fig.6 Curve of relationship of C/O atom ratio with temperature for samples RGO-X

图7为RGO-X ($X=120, 140, 160, 180, 200, 220$)在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安(CV)曲线以及在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电(GCD)曲线。从图7(a)可以看出,不同温度所制备的三维还原氧化石墨烯的CV曲线均呈现出了类似的矩形形状,但RGO-X ($X=140, 160, 180, 200, 220$)的CV曲线则存在一峰宽较大的氧化还原峰,电位区间均为 1 V ,而RGO-120则不存在氧化还原峰,且电位区间只有 0.8 V ;出现氧化还原峰这一现象的原因可归结为材料中含氧官能团所引起的法拉第赝电容效应,³⁰但由于RGO-120含有较多的含氧官能团,使其电导率欠佳,电位区间较窄,未能有效利用其结构中的含氧官能团,从而无氧化还原峰。³¹从图7(b)中的GCD曲线同样可以看出,RGO-X ($X=140, 160, 180, 200, 220$)均表现出了类似的等腰三角形形状,电位窗口较宽,且RGO-180的放电时间最长,其次为RGO-140, RGO-160, RGO-200和RGO-220;而RGO-120的电位窗口虽然只有 0.7 V ,但也能保持着类似的等腰三角

图7 RGO-X在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安(CV)曲线

(a)以及在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电(GCD)曲线(b)

Fig.7 Cyclic voltammograms curves of RGO-X at a scan rate of $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) and galvanostatic charge/discharge curves at a constant current density of $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (b)

形形状;表明即使材料中含氧官能团的含量各异,但仍表现为双电层电容特性,而RGO-180则拥有最大的比容量(C_{GCD}).

通过公式 $C_{\text{GCD}} = I \cdot \Delta t / (m \cdot \Delta V)$ (其中: I 为充放电电流, Δt 为放电时间, m 为活性物质的质量, ΔV 为电位窗口)可计算出各材料的比电容,图8为RGO- X ($X=120, 140, 160, 180, 200, 220$)在不同电流密度下的比电容曲线.可以看出,其比电容随着电流密度的增大均呈现出减小的趋势;而从插图可以看出,在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,随着水热反应温度的升高,比电容则呈现出了先增大后减小的趋势,当水热温度为 180°C 时, RGO-180 拥有最高的比电容 $314.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;而在大电流密度($10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)条件下,除RGO-120外,均能保持着较高的比容量,表明各样品均具有较好的倍率性能.

为了更进一步验证各材料的超级电容性能,采用公式 $E = C_{\text{GCD}} \cdot \Delta V^2 / 2$ 可计算出各材料在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的能量密度,如图9所示.可以看出,除了RGO-120之外,其它材料的能量密度均在 $35 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右,最高为RGO-180的 $40.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

3.4.2 电化学阻抗分析

EIS技术是表征超级电容器性能优劣的主要技术之一,而EIS曲线可分为高频区、中频区和低频区.其中高频区半圆弧的直径反映了电极/电解液的界面电阻;中频区为一条与 X 轴成 45° 角的斜线,由电解液离子在电极材料中的渗透过程而产生;低频区为一条与 X 轴垂直的直线,反映材料的电容性能.³²

图10(a)为RGO- X ($X=120, 140, 160, 180, 200, 220$)的交流阻抗谱图.可以看出, RGO-120的交流阻抗曲线为一条斜线,不存在着高频区和中频区,且

图8 RGO- X 在不同电流密度下的比电容

Fig.8 Specific capacitances of RGO- X at different current densities

图9 RGO- X 的能量密度

Fig.9 Energy density of RGO- X

曲线在低频区与 Y 轴偏离较远,表明RGO-120的超级电容性能较差.而RGO- X ($X=140, 160, 180, 200, 220$)的交流阻抗曲线均存在着高频区和低频区,且高频区半圆弧的直径大小依次为: RGO-140, RGO-160, RGO-180, RGO-200, RGO-220,而在低频区中,曲线偏离 Y 轴的程度大小顺序恰与高频区半圆弧的直径大小一致.将图10(a)的阻抗谱图通过ZView拟合,模拟计算得到电极/电解液的界面电阻 R_{ct} 值,如图10(b)所示,可看出随着水热反应温度的升高, R_{ct}

图10 样品RGO- X 的交流阻抗谱图(a)以及 R_{ct} 值(b)

Fig.10 Nyquist plots (a) and R_{ct} value (b) of samples RGO- X

值逐渐减小, 当温度到达 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, 曲线趋于平缓. 由此可表明, 随着水热反应温度的升高, 曲线在高频区半圆弧的直径和在低频区偏离 Y 轴的程度依次减小, 则材料在电极/电解液的界面电阻逐渐变小, 在低频区所表现出的电容性能越来越好. 但所有的阻抗曲线均不存在明显的中频区, 这主要与材料的孔隙结构有关, 多孔结构可以为电解质离子提供良好的传输通道, 使得电解液离子在材料渗透过程中的阻力较小, 从而几乎不存在中频区.^{33,34}

从 GCD、CV 和 EIS 曲线综合分析可知, RGO-180 具有最佳的电化学性能, 这主要是由于在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 材料的含氧官能团和导电性达到了相互作用的最佳点. 因为当温度低于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 虽然含氧官能团能提供较大的法拉第电容, 但材料的导电性不佳; 而高于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 虽然材料的导电性有所提高, 但随着还原程度的增加, 含氧官能团所提供的法拉第电容却在减小, 使得材料整体的比电容降低, 从而使得材料的电化学性能在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时表现为最佳.

3.4.3 RGO-180 的超级电容性能

图 11 为 RGO-180 在不同扫描速率下的 CV 曲

图 11 RGO-180 在不同扫描速率下的 CV 曲线(a)和不同电流密度下的 GCD 曲线(b)

Fig.11 Cyclic voltammogram curves of RGO-180 at different scan rates (a) and galvanostatic charge/discharge (GCD) curves at different current densities (b)

图 12 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 RGO-180 的比电容随循环次数变化的曲线

Fig.12 Specific capacitances of RGO-180 as a function of cycle number at the current density of $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

The inset shows the comparison of GCD curves between 1st and 5000th cycles for RGO-180.

线以及不同电流密度下的 GCD 曲线. 从图 11(a) 可以看出, 在低扫描速率下, CV 曲线呈现出了近似的矩形形状, 且随着扫描速率的增加, 曲线的矩形性逐渐降低; 这表明 RGO-180 主要以双电层电容为主, 但其导电性并不理想, 这主要与 RGO-180 结构中存在的部分含氧官能团有关.³⁰ 从图 11(b) 的 GCD 曲线可看出, 在不同电流密度下的充放电过程中, 曲线呈三角形对称分布, 且电压随时间的增加表现出了明显的线性关系, 表明 RGO-180 具有良好的可逆性, 且属于典型的双电层电容特性.³⁵

图 12 为 RGO-180 在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的比电容随循环次数变化的曲线. 可看出, 当循环次数在 2000 次以内时, 比电容的衰减幅度较大, 而在后 3000 次循环中, 比电容几乎无衰减, 这主要是由于 2000 次的充放电循环将材料结构中的含氧官能团进行了还原, 含氧官能团提供的法拉第电容消失, 从而使得整体的比电容下降较快; 当经过 5000 次循环后材料的 GCD 曲线与初始的 GCD 曲线相比, 依然维持着对称的等腰三角形形状; 且经过 5000 次充放电循环后, 材料的比电容由循环前的 $253\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 减小为 $218\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率达 86%, 表现出了良好的循环稳定性能.

4 结 论

(1) 采用水热法可实现 GO 的还原, 且随着水热反应温度的升高, GO 的还原程度增加, 有序度变高, 其结构逐渐向着类石墨结构转化.

(2) 当水热反应温度在 140 °C 及以上时, 所制备的三维还原氧化石墨烯水凝胶能保持稳定的三维结构, 其内部形貌呈多孔网状结构, 随着水热反应温度的升高, 片层之间凝聚作用力增强, 团聚现象变得严重, 三维水凝胶的尺寸和网状孔径呈逐渐减小的趋势.

(3) 三维还原氧化石墨烯材料主要以双电层电容为主, 当水热反应温度在 140 °C 及以上时, 均表现出了优良的超级电容性能, 这主要可归结为材料典型的多孔网状结构, 但相比之下, RGO-180 具有最佳的超级电容性能, 比电容达到 $314 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 5000 次后容量保持率为 86%, 表现出了良好的电化学生性能.

References

- (1) Sarangapani, S.; Tilak, B. V.; Chen, C. P. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (11), 3791. doi: 10.1149/1.1837291
- (2) Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Soavi, F. *J. Power Sources* **2001**, *100* (1), 164.
- (3) Zheng, J. P.; Jow, T. R. *J. Power Sources* **1996**, *62* (2), 155. doi: 10.1016/S0378-7753(96)02424-X
- (4) Zheng, J. P.; Jow, T. R. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (1), L6.
- (5) Frackowiak, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (15), 1774.
- (6) Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ganesh, K. J.; Cai, W.; Ferreira, P. J.; Ruoff, R. S. *Science* **2011**, *332* (6037), 1537. doi: 10.1126/science.1200770
- (7) Liu, D.; Shen, J.; Li, Y. J.; Liu, N. P.; Liu, B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28* (4), 843. [刘冬, 沈军, 李亚捷, 刘念平, 刘斌. 物理化学学报, **2012**, *28* (4), 843.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201202172
- (8) Lei, Y.; Li, J.; Wang, Y.; Gu, L.; Chang, Y.; Yuan, H.; Xiao, D. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2014**, *6* (3), 1773. doi: 10.1021/am404765y
- (9) Chen, L.; Li, B.; Qi, Z.; Guo, H.; Zhou, J.; Li, L. *J. Electron. Mater.* **2013**, *42* (10), 2933.
- (10) Jin, Y.; Chen, H. Y.; Chen, M. H.; Liu, N.; Li, Q. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28* (3), 609. [靳瑜, 陈宏源, 陈名海, 刘宁, 李清文. 物理化学学报, **2012**, *28* (3), 609.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201201162
- (11) Ma, J.; Liu, Y.; Hu, Z.; Xu, Z. *Solid State Ionics* **2013**, *19* (10), 1405.
- (12) Mao, L.; Zhang, K.; Chan, H. S. O.; Wu, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (5), 1845. doi: 10.1039/c1jm14503g
- (13) Sun, X. Z.; Zhang, X.; Zhang, D. C.; Ma, Y. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28* (2), 367. [孙现众, 张熊, 张大成, 马衍伟. 物理化学学报, **2012**, *28* (2), 367.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201112131
- (14) Che, Q.; Zhang, F.; Zhang, X. G.; Lu, X. J.; Ding, B.; Zhu, J. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28* (4), 837. [车倩, 张方, 张校刚, 卢向军, 丁兵, 朱佳佳. 物理化学学报, **2012**, *28* (4), 837.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201202074
- (15) Niu, Z. Q.; Liu, L. L.; Zhang, L.; Shao, Q.; Zhou, W. Y.; Chen, X. D.; Xie, S. S. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (22), 3681. doi: 10.1002/adma.v26.22
- (16) Novoselo, V. K. S.; Geim, A. K.; Morozov, V. S. V. *Science* **2004**, *306*, 666. doi: 10.1126/science.1102896
- (17) Kane, C. L. *Nature* **2005**, *438* (7065), 168. doi: 10.1038/438168a
- (18) Stoller, M. D.; Park, S. J.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3498. doi: 10.1021/nl802558y
- (19) Vivekchand, S. R. C.; Rout, C. S.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. *Chem. Sci.* **2008**, *120* (1), 9. doi: 10.1007/s12039-008-0002-7
- (20) Wang, Y.; Shi, Z.; Huang, Y.; Ma, Y.; Wang, C.; Chen, M.; Chen, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (30), 13103. doi: 10.1021/jp902214f
- (21) Ye, J.; Zhang, H. Y.; Chen, Y. M.; Cheng, Z. D.; Hu, L.; Ran, Q. *J. Power Sources* **2012**, *212*, 105. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.101
- (22) Lv, W.; Tang, D. M.; He, Y. B.; You, C. H.; Shi, Z. Q.; Chen, X. C. *ACS Nano* **2009**, *3* (11), 3730. doi: 10.1021/nn900933u
- (23) Shen, B.; Lu, D.; Zhai, W.; Zheng, W. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (1), 50.
- (24) Xu, Y.; Lin, Z.; Huang, X.; Wang, Y.; Huang, Y.; Duan, X. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (40), 5779. doi: 10.1002/adma.v25.40
- (25) Bi, H.; Yin, K.; Xie, X.; Zhou, Y.; Wan, N.; Xu, F.; Banhart, F.; Sun, L.; Ruoff, R. S. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5124. doi: 10.1002/adma.201201519
- (26) Xu, Y.; Shi, G. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (10), 3311.
- (27) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 228. doi: 10.1039/b917103g
- (28) Thomsen, C.; Reich, S. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5214. doi: 10.1103/PhysRevLett.85.5214
- (29) Yang, Y. H.; Sun, H. J.; Peng, T. J.; Huang, Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (3), 736. [杨勇辉, 孙红娟, 彭同江, 黄桥. 物理化学学报, **2011**, *27* (3), 736.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110320
- (30) Du, Q.; Zheng, M.; Zhang, L.; Wang, Y.; Chen, J.; Xue, L.; Cao, J. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (12), 3897. doi: 10.1016/j.electacta.2010.01.089
- (31) Chen, S.; Zhu, J.; Wu, X.; Han, Q.; Wang, X. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2822. doi: 10.1021/nn901311t
- (32) Mao, L.; Zhang, K.; Chan, H. S. O.; Wu, J. S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1845. doi: 10.1039/c1jm14503g
- (33) Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (11), 845.
- (34) Wu, X. L.; Wang, W.; Guo, Y. G.; Wan, L. J.; Nanosci, J. *Nano Technol.* **2011**, *11* (3), 1897.
- (35) Polat, E. O.; Kocabas, C. *Nano Lett.* **2013**, *13* (12), 5851. doi: 10.1021/nl402616t