

氧化石墨制备温度对石墨烯结构及其锂离子 电池性能的影响*

黄乐旭 陈远富[†] 李萍剑[‡] 黄然 贺加瑞 王泽高 郝昕 刘竞博 张万里 李言荣

(电子科技大学, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2011年11月30日收到; 2012年1月7日收到修改稿)

采用改进的 Hummers 法, 以石墨粉为原料制备氧化石墨, 然后使用微波还原法制备石墨烯, 最后以石墨烯作为负极材料组装锂离子电池. 系统的研究了高温氧化阶段中温度对氧化石墨的氧化程度、石墨烯的还原程度和比表面积以及锂离子电池性能的影响. 利用场发射扫描电镜 (FESEM)、X 射线光电子能谱 (XPS)、X 射线衍射仪 (XRD)、BET 测量仪对氧化石墨和石墨烯的微观结构及比表面积等进行测试和表征. XRD, XPS 及电化学测试的结果显示当高温阶段氧化温度为 90 °C 时, 氧化石墨的氧化程度最高, 相应的石墨烯也具有最高的还原程度和最大的比表面积 423.2 m²/g, 同时石墨烯锂离子电池也具有更好的性能: 首次放电比容量为 1555.5 mAh/g, 充电容量为 1024.6 mAh/g, 其循环放电比容量达到 600 mAh/g.

关键词: 氧化石墨, 石墨烯结构, 锂离子电池, 电化学性能

PACS: 61.48.Gh, 73.22.Pr, 82.47.Wx

1 引言

石墨烯是一种由碳六元环组成的二维 (2D) 周期蜂窝状点阵结构的材料, 可以看作是形成所有 sp² 杂化碳质材料的基本组成单元 [1]. 石墨烯独特的结构特性使其具有很多优异的性能, 如很高的比表面积、优异的力学性能、很好的导热性能、很大承载电流密度、很高的载流子迁移率等等 [2-5], 使得石墨烯在储能器件方面 (如锂离子电池、超级电容器, 太阳能电池等) 有很好的应用前景.

锂离子电池目前已广泛应用于便携式电子产品, 在电动自行车以及电动汽车方面具有广阔的应用前景 [6]. 传统的锂离子电池的负极材料主要是采用石墨, 理论循环容量为 372 mAh/g [7]. 随着现代社会的进步和科技的发展, 石墨作为锂离子电池的负极, 其理论循环容量和能量密度已经不

能满足便携式电子产品和现代能源动力发展的需求和发展 [8-10]. 石墨烯的单层二维结构, 相较于传统的石墨负极, 在理论上更容易实现锂离子的脱嵌, 从而提高锂离子电池的性能, 因此石墨烯作为锂离子电池负极材料引起了科研人员强烈关注.

当前用于锂离子电池的石墨烯主要由液相化学法制备获得 [11,12]: 首先通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨, 然后再还原得到石墨烯. 由于石墨烯的微观结构、组分将显著影响锂离子的脱嵌性能 [13], 因此研究合成工艺条件、石墨烯的微观结构和锂离子电池三者之间的内在影响机理具有非常重要的科研意义, 然而目前在这方面仍然缺乏系统性的研究. 在本文中, 系统的研究了高温氧化过程中温度对氧化石墨和石墨烯的微观结构, 以及锂离子电池性能的影响机理, 并在此基础上得到了以石墨烯为负极, 初次放电比容量 1555.5 mAh/g, 循环放电比容量高达 600 mAh/g 的锂离子电池.

* 教育部新世纪人才计划 (批准号: NCET-10-0291), 中央高校基本科研业务费 (批准号: ZYGX2009X005, ZYGX2010J031) 和电子科技大学启动基金 (批准号: Y02002010301041) 资助的课题.

[†] E-mail: yfchen@uestc.edu.cn

[‡] E-mail: lipingjian@uestc.edu.cn

2 实验方法

2.1 氧化石墨的制备

以分析纯石墨粉为原料,采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨.具体制备过程如下:将 125 ml 浓硫酸(98%)倒入到 5 g 石墨粉的烧杯中,然后将烧杯移置 0 °C 冰浴下,并在 100 r/min 磁力搅拌 5 min,然后缓慢加入 17.5 g 高锰酸钾,并将搅拌速度增加到 200 r/min 搅拌 30 min,之后将烧杯移置到 35 °C 水浴中(此过程不搅拌)保温 2—3 h 后取出烧杯冷却到室温,在 100 r/min 搅拌过程中缓慢且连续加入 200 ml 去离子水,控制此过程中混合液的温度(分别为 50, 70, 90, 100 °C)并保温 1 h,待样品温度冷却到室温后,缓缓加入 50 ml 过氧化氢(30%),待反应完全后加入 200 ml 温水(40 °C),然后抽滤,并用 10% 的稀盐酸洗涤多次,再用去离子水洗涤多次(pH 试纸测试其酸碱性, BaCl₂ 测试 SO₄²⁻ 是否除净),最后在 60 °C 真空箱中干燥 12 h,得到氧化石墨.

2.2 石墨烯的制备

将制得的氧化石墨样品 2 g 放于烧杯中,置于微波炉内,设定功率为 800 W,时间为 60 s,膨胀还原得到石墨烯.

2.3 石墨烯锂离子电池的制备

石墨烯锂离子电池负极的制备:首先将石墨烯、黏结剂(PVDF)与导电剂(super P)按 80:15:5 的比例混合均匀调成浆料,然后用涂膜器将浆料均匀涂覆在铜箔上,接着放在真空干燥箱中 120 °C 真空干燥 8 h,最后干燥完毕后切成所需规格极片,单位电极表面的活性物质质量为 2.488 mg/cm².

石墨烯锂离子电池的制备:在氩气保护的手套箱中,锂片作为正极,Celgard2700 为隔膜,1 mol/L 的 LiPF₆ 为电解液,组装成锂离子电池.

2.4 氧化石墨和石墨烯的结构表征和锂离子电池性能测试

2.4.1 形貌分析

采用 FEI 公司的 Inspect 场发射扫描电子显微镜(FESEM)来表征氧化石墨和石墨烯的形貌.

2.4.2 结构成分分析

采用中国方圆仪器公司生产的 DX-2700 型

的 X 射线衍射仪(XRD)来对样品进行晶体结构分析.衍射条件为:铜靶,步进扫描,采用时间为 1 s,步宽为 0.02°/步,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围为 5° 到 45°.

采用英国 Kratos 公司的 XSAM800 型的 X 射线光电能谱仪(XPS)对样品的元素和成分进行分析.

2.4.3 比表面积测试

采用 USA Quantachrome 公司的 nova3000 型的比表面积测试仪测试石墨烯的比表面积,条件为:在液氮环境下,吸附氮气.

2.4.4 电化学性能测试

采用中国武汉金诺电源有限公司的 LANDCT2000 测试系统,在 0.005—3 V 电压范围内,室温下以 300 mAh/g 的电流对石墨烯锂离子电池进行充放电循环测试.

3 结果与讨论

3.1 石墨、氧化石墨和石墨烯的结构形貌表征

图 1 是石墨、氧化石墨和石墨烯 XRD 的对比图.石墨在 26.30° 处有一个非常明显的(002)特征峰,说明其具有很高的结晶度.经过氧化后(002)特征峰消失,取而代之的是在 11.09° 出现氧化石墨的(001)特征峰,意味着石墨的层间距由 0.339 nm 增大为 0.797 nm,这是由于碳层上的含氧基团减弱了层间的相互作用;还原为石墨烯后,(001)特征峰明显消失,说明了氧化石墨被剥离,含氧官能团消失,变成了少层的石墨烯结构.

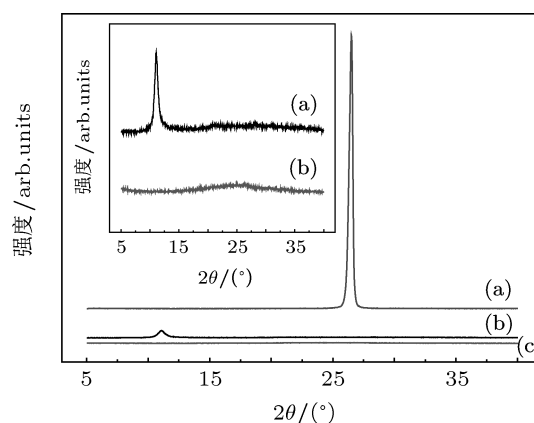


图 1 (a) 石墨, (b) 氧化石墨及 (c) 石墨烯的 XRD 图谱

图 2(a) 中鳞片石墨层间相互作用力强、排列紧密, 具有很好的晶格有序性. 图 2(b) 中的氧化石墨由于层间插入了含氧官能团, 减弱了层间的相互作用, 因此其层间只保留了部分的聚集性和有序性.

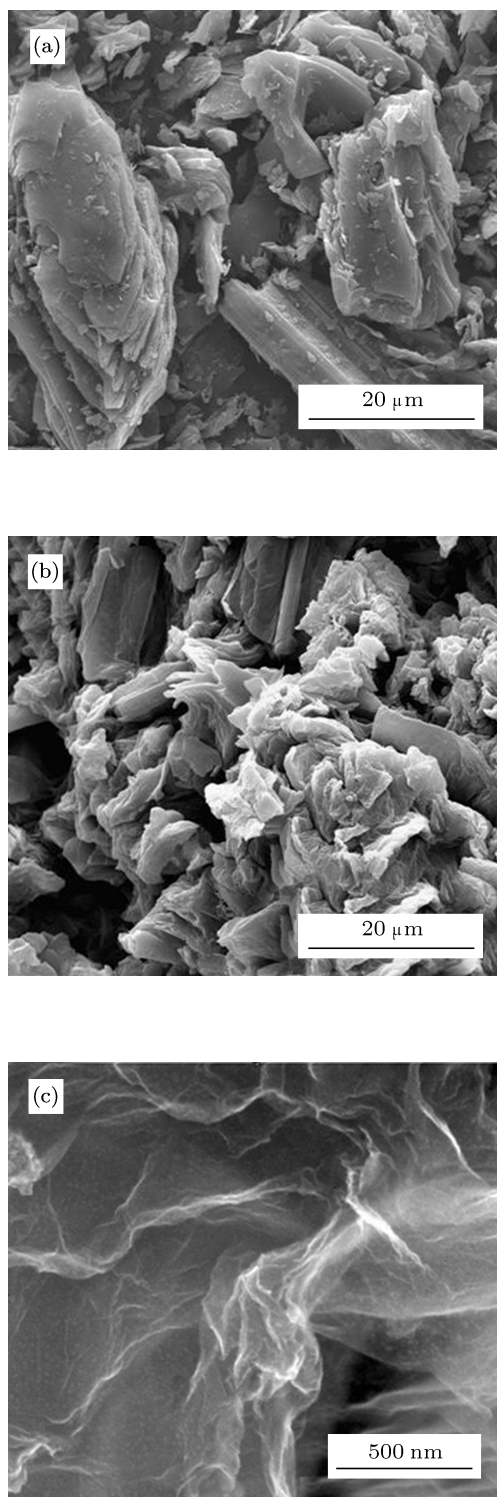


图 2 鳞片石墨 (a)、高温氧化温度 90 °C 制备的氧化石墨 (b) 与石墨烯 (c) 的 FESEM 图

当氧化石墨还原成石墨烯后, 形态和结构发生了彻底的改变, 如图 2(c) 所示. 石墨烯的层状结构已经完全消失, 说明微波膨胀可以有效地使氧化石墨层间的含氧官能团分解, 进而实现层间的相互剥离; 此外在图 2(c) 中可以观察到明显的褶皱, 这降低了二维石墨烯的总体能量, 使其能够稳定存在.

3.2 高温氧化温度对氧化石墨结构的影响

研究表明石墨的氧化过程包含低温、中温、高温 3 个反应阶段. 低温阶段主要发生硫酸分子在石墨层间的插层反应; 中温阶段主要是发生石墨的深度氧化; 高温阶段则主要发生层间化合物的水解反应^[14-16], 此水解反应的机理是氧化石墨碳层上插入的羟基与其邻近碳层上插入的氢键, 在高温条件下反应结合生成水, 进而以水分子的形式断裂原来的结合键. 在这三个氧化阶段中, 在高温阶段层间化合物的水解反应是获得层间距离较大氧化石墨的关键一步. 氧化越充分, 越有利于在下一步地还原过程中被剥离成层数较少的石墨烯, 因此高温阶段的氧化温度将显著影响最终获得的石墨烯的质量.

为了研究高温氧化温度对氧化石墨结构的影响, 对不同高温氧化温度 (50, 70, 90, 100 °C) 下制备的氧化石墨进行了 XRD 表征, 如图 3 所示. 从图中可以观察到氧化石墨 (001) 特征峰的强度随着高温氧化温度的升高首先增大然后减小, 当高温氧化温度为 90 °C 时, 氧化石墨的特征峰强度达到最大值, 说明在此温度下最有利于之前轻度氧化生成的石墨层间化合物发生水解反应, 进而生成高氧化程度的氧化石墨. 当温度过低 (50, 70 °C) 时, 不足以完全提供石墨层间化合物发生水解所需要的能量, 导致很多的官能团无法发生结合反应, 进而影响氧化程度; 而当温度过高 (100 °C), 化合物中含氧官能团脱离的同时, 石墨的层间化合物发生受热分解, 已插入石墨层间的官能团 (如水分子、硫酸分子、硫酸氢根离子) 将发生部分脱嵌并从石墨层间逸出, 进而影响氧化石墨的氧化程度.

3.3 高温氧化温度对石墨烯结构的影响

通过 XPS 表征可以得到不同高温氧化温度制备的石墨烯的 C/O 原子百分比, 如表 1 所示. C 原子百分比随着高温氧化温度的增大先增大再减小, 当高温氧化温度为 90 °C 时 C 原子百分比最高, 即

还原为石墨烯的效果最佳; 而另一方面 3.2 节的讨论结果显示高温氧化温度为 90 °C 时氧化石墨的氧化程度最高, 因此可以确认氧化石墨氧化越完全, 越有利于下一步剥离还原.

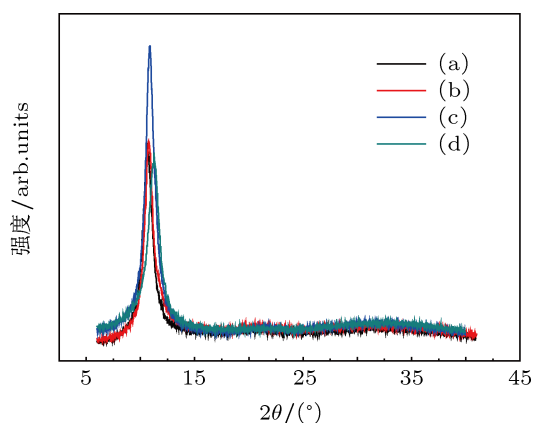


图 3 氧化温度为 50 °C (a), 70 °C (b), 90 °C (c) 及 100 °C (d) 制备的氧化石墨的 XRD

表 1 不同氧化温度制备的石墨烯中 C, O 原子百分比

温度 / °C	50	70	90	100
C/%	80.91	81.80	83.97	81.23
O/%	19.09	18.20	16.03	18.77

同时我们也测量了不同高温氧化温度制备的石墨烯的比表面积, 如图 4 所示. 从图 4 可见, 50, 70, 90 和 100 °C 高温氧化时对应的比表面积分别为 269.2, 396.7, 423.4 与 417.6 m²/g, 同样可以发现当高温氧化温度为 90 °C 时, 石墨烯具有最高的比表面积 423.4 m²/g, 说明此温度下制备的氧化石墨最利于剥离还原, 与 XPS 的结论相一致.

3.4 高温氧化温度对石墨烯锂离子电池性能的影响

由 3.2 和 3.3 的结果中可以发现高温氧化温度将显著影响氧化石墨的氧化程度、石墨烯的还原程度及其比表面积, 因此以石墨烯作为负极材料的锂电池性能显然也与高温氧化温度有着密切的关系. 从图 5 中同样可以发现当高温氧化温度为 90 °C 时, 石墨烯锂电池的循环最佳, 首次放电比容量在 1555.5 mAh/g, 充电容量为 1024.6 mAh/g; 数次循环充放电后, 放电比容量稳定在 600 mAh/g 左右. 这正是由于高温温度为 90 °C 时, 石墨烯具有

最高的比表面积 (图 4), 使得锂离子最容易实现脱嵌. 值得注意的是最新的研究结果显示导电剂 super P 同样具有贮锂性能 [17], 但在本实验中 super P 的含量只有 5%, 因此主要影响锂离子电池容量的是石墨烯 (80%), 而 super P 主要起增强石墨烯之间、及石墨烯与集流体之间的导电性能 [18].

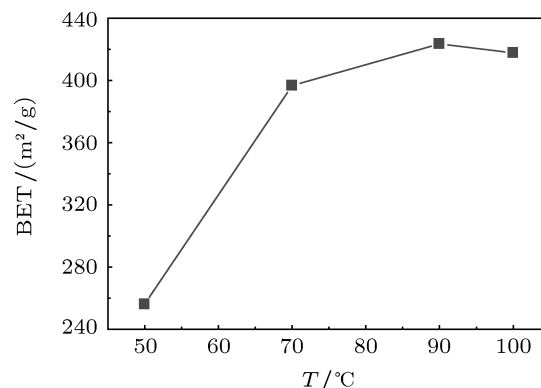


图 4 不同氧化温度制备石墨烯的 BET

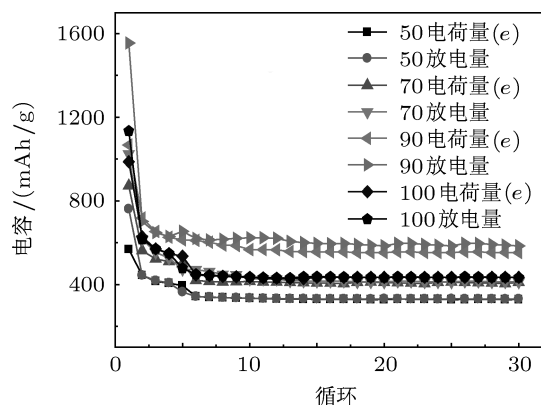


图 5 不同氧化温度制备的石墨烯作为锂离子电池负极材料的循环特性曲线

4 结论

首先以石墨粉为原料采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨, 然后使用微波还原法得到石墨烯, 最后以石墨烯作为负极材料制备锂离子电池. 系统地研究了不同的高温氧化温度对氧化石墨的氧化程度、石墨烯的还原程度和比表面积、石墨烯锂离子电池性能的影响. XRD 和 XPS 的结果显示当高温氧化温度为 90 °C 时, 氧化石墨的氧化程度最高, 相应的石墨烯也具有最高的还原程度和最大的比表面积 423.2 m²/g. 电化学测试的结果同样显示当高温氧化温度为 90 °C 时, 石墨烯锂离子电池

具有最好的性能: 首次放电比容量为 1555.5 mAh/g, 充电比容量为 1024.6 mAh/g, 循环放电比容量达

到 600 mAh/g, 显示了石墨烯在锂离子电池负极材料上具有诱人的应用前景.

-
- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V 2004 *Science* **306** 666
- [2] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L 2005 *Nature Materials* **438** 201
- [3] Falkovsky L A 2008 *Physics-Uspeski* **51** 887
- [4] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [5] Foster M S, Aleiner I L 2009 *Physical Review B* **79** 5415
- [6] Hou X H, Hu S J, Shi L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2109 (in Chinese) [侯贤华, 胡社军, 石璐 2010 物理学报 **59** 2109]
- [7] Hou Z F, Liu H Y, Zhu Z Z, Huang M C, Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 0952 (in Chinese) [侯株锋, 刘慧英, 朱梓忠, 黄美纯, 杨勇 2003 物理学报 **52** 0952]
- [8] Hou X H, Hu S J, Li W S, Ru Q, Yu H W, Huang Z W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3422
- [9] Shi S L, Liu Y G, Zhang J Y, Wang T H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4564
- [10] Li J, Yang C Z, Zhang X G, Zhang J, Xiao B J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 9 (in Chinese) [李佳, 杨传铮, 张熙贵, 张建, 夏保佳 2009 物理学报 **58** 9]
- [11] Zhang J, Hu Y S, Tessonnier J P, Weinberg G., Maier J, Schlogl R, Su D S 2008 *Adv. Mater.* **20** 1450
- [12] Yoo E, Kim J, Hosono E, Zhou H, Kudo T, Honma I 2008 *Nano. Lett.* **8** 2277
- [13] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [14] Jia L, Xie E Q, Pan X J, Zhang Z X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3377 (in Chinese) [贾璐, 谢二庆, 潘孝军, 张振兴 2009 物理学报 **58** 3377]
- [15] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nature Materials* **6** 183
- [16] Fu L, Liu H B, Zou Y H, Li B 2005 *Carbon* **04** 10 (in Chinese) [傅玲, 刘洪波, 邹艳红, 李波 2005 炭素 **04** 10]
- [17] Gnanamuthu R M, Lee C W 2011 *Materials Chemistry and Physics* **130** 831
- [18] Zhang Q T, Yu Z L, Du P, Su C 2010 *Recent Patents on Nanotechnology* **04** 100

Effects of preparation temperature of graphite oxide on the structure of graphite and electrochemical properties of graphene-based lithium-ion batteries*

Huang Le-Xu Chen Yuan-Fu[†] Li Ping-Jian[‡] Huan Ran He Jia-Rui Wang Ze-Gao
Hao Xin Liu Jing-Bo Zhang Wan-Li Li Yan-Rong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(Received 30 November 2011; revised manuscript received 7 January 2012)

Abstract

Graphite oxide is synthesized from graphite powder by a modified Hummers method, and the oxidation temperature is controlled in high-temperature oxidation process. By treating graphite oxide powders in a commercial microwave oven, graphene materials can be readily obtained. The morphologies, microstructures, specific surface areas and other features of the graphene and graphite oxide are characterized by FESEM, XPS, XRD and BET. Electrochemical performances of the lithium-ion batteries based on graphene anodes are investigated. The results show that graphene obtained at the oxidation temperature of 90 °C in high-temperature oxidation process actually displays the most remarkable electrochemical performances, that is, the first discharge specific volume and charge capacity of graphene are as high as 1555.5 mAh/g and 1024.6 mAh/g, and after 30 cycles graphene still possess as high as a discharge capacity of 600 mAh/g.

Keywords: graphene oxide, graphene structure, lithium ion battery, electrochemical properties

PACS: 61.48.Gh, 73.22.Pr, 82.47.Wx

* Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-10-0291), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant Nos. ZYGX2009X005, ZYGX2010J031), and the Startup Research Project of University of Electronic Science and Technology of China (Grant No. Y02002010301041).

[†] E-mail: yfchen@uestc.edu.cn

[‡] E-mail: lipingjian@uestc.edu.cn.