

DOI: 10.11949/0438-1157.20200259

电化学阴极剥离制备少层石墨烯及其微型超级电容器

周锋¹, 田利军², 高磊², 吴忠帅¹(¹ 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; ² 大同煤矿集团有限责任公司双创中心, 山西 大同 037003)

摘要: 以石墨为原料高效、绿色、低成本制备少层石墨烯, 对石墨烯的规模化生产和应用具有非常重要的意义。电化学阴极剥离法是一种高效制备少层石墨烯的方法, 但已有的报道均采用有机溶液体系, 成本高且不够绿色环保。开发了一种绿色的水溶液电化学剥离方法, 在 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中, 将石墨作为阴极进行快速剥离制备出少层石墨烯。获得的少层石墨烯具有含氧量低[1.27% (质量)]、缺陷少 ($I_D/I_G < 0.035$)、片径尺寸为 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、高电导率 (大于 $200\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 以及良好溶液可加性等特点。基于此, 采用叉指型掩模板辅助过滤的方法可以高效制备出图案化石墨烯基平面微电极, 在硫酸-聚乙烯醇凝胶电解液中, 构筑的准固态微型电容器在没有金属集流体存在的情况下, 表现出高扫描速率, 达到了 $100000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 弛豫时间常数低至 24 ms ; 以 1-乙基-3-甲基-咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺和双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂盐的混合液为电解液, 所构建的微型超级电容器的工作电压达 4.0 V , 体积能量密度为 $113\text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$, 远高于目前报道的微型超级电容器的电化学性能 ($< 50\text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$)。

关键词: 电化学; 阴极剥离; 石墨烯; 石墨; 微型超级电容器

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 0438-1157 (2020) 06-2724-11



Few-layer graphene via electrochemically cathodic exfoliation for micro-supercapacitors

ZHOU Feng¹, TIAN Lijun², GAO Lei², WU Zhongshuai¹

(¹ Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; ² Great Scientific Research Institute, Datong Coal Mine Group Co. Ltd., Datong 037003, Shanxi, China)

Abstract: The use of graphite as a raw material for efficient, green, and low-cost preparation of few-layer graphene is of great significance for the large-scale production and application of graphene. However, the efficient exfoliation of graphite to graphene without use of strong oxidants and acids is still a great challenge. Herein, we developed a green and scalable aqueous-based electrochemical cathodic exfoliation approach, in which graphite as negative electrode can be electrochemically charged and expanded in an electrolyte of $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ potassium hydroxide (KOH) under high current density and exfoliated efficiently into few-layer graphene sheets with the aid of sonication. The obtained few-layer graphene has low oxygen content [1.27% (mass)], few defects ($I_D/I_G < 0.035$), a plate size of $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$, high conductivity of $>200\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, and good solution additivity. Moreover, such electrochemically exfoliated

收稿日期: 2020-03-13 修回日期: 2020-04-01

通信作者: 吴忠帅(1981—),男,博士,研究员, wuzs@dicp.ac.cn

第一作者: 周锋(1984—),男,博士,副研究员, zhoulfeng1107@dicp.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(51872283, 21805273); 同煤集团石墨烯应用技术研究项目; 国家重点研究计划项目(2016YFA0200200); 中国科学院洁净能源创新研究院项目(DNL180310, DNL180308, DNL201912, DNL201915); 大连化物所科研创新基金项目(DICP ZZBS201708, DICP ZZBS201802); 辽宁省博士启动基金项目(2019-BS-246)

引用本文: 周锋, 田利军, 高磊, 吴忠帅. 电化学阴极剥离制备少层石墨烯及其微型超级电容器[J]. 化工学报, 2020, 71(6): 2724–2734

Citation: ZHOU Feng, TIAN Lijun, GAO Lei, WU Zhongshuai. Few-layer graphene via electrochemically cathodic exfoliation for micro-supercapacitors[J]. CIESC Journal, 2020, 71(6): 2724–2734

graphene (EG) nanosheets are readily used to produce highly solution-processable ink ($1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) in ethanol without the need of any surfactants, allowing for the production of large-area EG microelectrodes for EG based micro-supercapacitors (EG-MSCs). Furthermore, the as-fabricated aqueous EG-MSCs show ultrahigh scan rate of $100000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and short time constant of only 24 ms. More importantly, using ionic liquids-based electrolyte of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide with bis(trifluoromethanesulfonyl)imide lithium salt (EMIMTFSI/LiTFSI), EG-MSCs can work at a high voltage of 4.0 V, and show high volumetric energy density of $113 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$, outperforming the most reported MSCs ($<50 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Key words: electrochemical; cathode exfoliation; graphene; graphite; micro-supercapacitors

引 言

石墨烯是由碳原子通过 sp^2 键合形成的一种二维纳米碳材料,具有优异物理化学性质,如高电导率和热导率、高理论比表面积、高杨氏模量和抗拉强度^[1],在复合材料、透明电极、储能、军工等领域具有重要的应用前景。目前,科研人员在其制备方面发展了“自下而上”和“自上而下”两种方法,并进行了大量研究工作。“自下而上”法包括外延生长法^[2-3]和化学气相沉积法^[4-5],它们的优势是制备的石墨烯的晶格完整且缺陷较少,但是制备过程复杂、对设备和工艺参数要求高和成本高。而以机械剥离法^[1]、氧化还原法^[6-11]和液相插层剥离法^[12-17]为代表的“自上而下”法,其中机械剥离和液相插层剥离法因其技术本身的问题,相关工艺参数较难控制,剥离效率低,难以实现大规模生产。化学氧化还原方法方法相对简单,制备的石墨烯单层率高。同时,由于中间产物氧化石墨烯在水或一些极性有机溶剂中具有极佳的分散性和溶液可加工性,保证了其具有广泛的应用范围,是现阶段研究和应用最广的制备方法。但是氧化剥离法在制备过程中需要使用强酸、强氧化剂,不仅对环境不利且严重破坏石墨烯的晶格结构,即使还原后也无法完全修复。因此,寻找一种既相对绿色环保又高效的石墨烯制备方法,仍是石墨烯规模化制备的重要研究方向之一。

电化学方法制备石墨烯以其独特的优势和特点,越来越引起科研人员的关注。尤其是水系电解液的电化学剥离法,其制备石墨烯具有很多优势,包括:(1)操作条件温和,常温常压;(2)电解液可循环使用,成本低;(3)副产物为氢气和氧气,无污染;(4)不使用强氧化剂或强腐蚀性试剂,绿色环保;(5)石墨烯质量相对较高,缺陷少,不需要还原;(6)层数和片层大小在一定条件下可调;(7)石墨烯分散性好,可加工性高,易于制备导热、导电、防腐、电磁屏蔽

等功能涂层和导电油墨;(8)易原位功能化,制备石墨烯功能化材料。

目前,电化学法制备石墨烯^[18-29]主要是利用石墨本身的导电性和离子可插层性。以石墨作为电极,电解质溶液中的离子在电场的作用下向石墨电极附近富集。当电场增加到一定的强度后,离子或溶剂化离子插入石墨层间,得到离子插层石墨。同时在副反应产生的气体膨胀冲击作用下,进一步破坏石墨层间的范德华力,从而制备出石墨烯。电化学剥离法依据石墨电极的连接外接电源的极性,分为阳极(连正极)剥离法^[19-27]和阴极(连负极)剥离法^[27-29]。阳极剥离法具有较高的剥离效率,但由于阳极石墨在剥离的同时容易发生氧化反应,所得石墨烯产品含有较多氧官能团和结构缺陷。阴极剥离法由于电极表面不发生氧化反应,所得石墨烯产品晶格完整缺陷少,理论上是一种极有研究价值和应用潜力的制备方法。但是文献已报道的阴极剥离法^[27-29]所用电解质主要为以含锂离子或离子液体熔融盐为主的有机溶液体系,且剥离电压基本在 10 V 以上。在如此高的电位下,有机体系将不可避免发生一些污染环境的副反应。另外,有机溶剂的使用本身不够绿色,且锂盐和离子液体的成本普遍偏高。因此寻找到一种绿色的水溶液阴极剥离石墨制备石墨烯的方法具有重要意义。本文报道并详细探讨了在高浓度强碱(NaOH, KOH)水溶液为电解液条件下,采用电化学阴极剥离石墨高效制备少层石墨烯。该类型剥离电解质副产物只有阳极产生的氧气和阴极产生的氢气,绿色环保无污染。石墨作为阴极只发生离子插层和水的还原析氢反应,制备得到的石墨烯晶格结构完整,导电性好。同时考察了其在微型超级电容器(MSC)中的应用。

1 剥离机理分析

电化学阴极剥离过程中电子在外加电场的作

用下流入阴极石墨,使阴极石墨片层带上负电,片层之间产生静电排斥作用,同时由于静电吸引促进阳离子的插入。当插层电位足够大时,在浓差极化电势的共同作用下,阳离子及共嵌入溶剂或溶剂化阳离子插入到石墨片层之间,引发石墨片层间膨胀而体积变大。当提供的电位高于插层电位并达到溶剂分解电压时,插层的同时会发生溶剂分解反应,产生大量气体,石墨片层间距进一步增大到超过范德华力能够作用的范围,从而可在超声的作用下剥离出石墨烯。已报道^[27-29]的阴极剥离石墨方法是将锂盐或季铵盐溶解于有机溶剂,锂离子或季铵盐阳离子插入层间的同时,有机溶剂发生电化学反应产生气体,从而完成剥离。

但是,为什么未见在水溶液中进行阴极剥离?普遍认为一般情况下水分解产生氢气的电位低于离子插层的电位。当对石墨阴极施加偏压的时候,水首先在石墨片层边缘和最外层石墨片上发生分解反应,产生大量氢气。电极表面产生的大量氢气阻止了插层阳离子的靠近,从而使得离子插层反应无法同时进行,故无法对石墨电极进行剥离。为了解决这个问题,作者认为可以从拓宽水的还原分解制氢的电位入手,有两种解决方法:(1)提高水溶液电解质中的浓度,降低水的活度,从而提高水分解的能垒^[30]; (2)选择合适的电解质,其中阳离子在石墨阴极上不发生电化学沉积反应;阴离子容易与水形成氢键,在电场作用下远离阴极的同时,抑制水分子向阴极靠近^[31]。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

使用仪器:扫描电子显微镜(JSM-7800F),透射电子显微镜(JEM-2100),原子力显微镜(Cypher ES, Oxford Instrument),X射线衍射仪(X'pert Pro),拉曼光谱仪(LabRAM HR800)和台阶仪(Alpha step D-600, KLA-Tencor, USA)。使用试剂:氢氧化钾、氢氧化钠、硫酸钠、氯化钠、溴化钠、碘化钠等试剂购买于国药集团,离子液体购买于中国科学院兰州化学物理研究所绿色化学中心。

2.2 电化学剥离装置及过程

电化学剥离装置如图1所示,将石墨纸电极和铂片电极分别连接直流电源的负极和正极,将石墨纸电极(2 cm×5 cm)的底端部分(2 cm×1 mm)和铂片

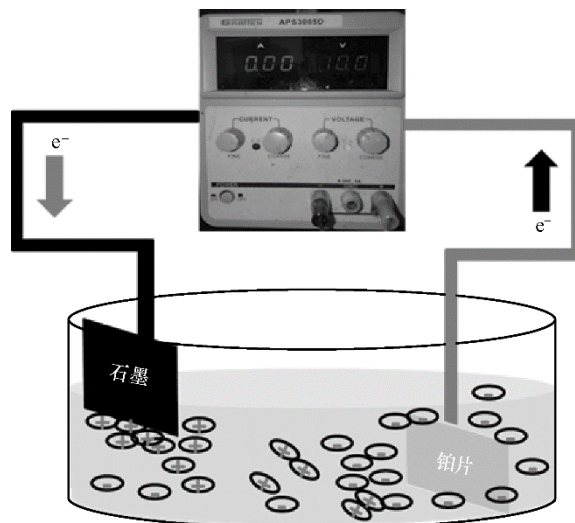


图1 电化学剥离池示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrochemical exfoliation cell

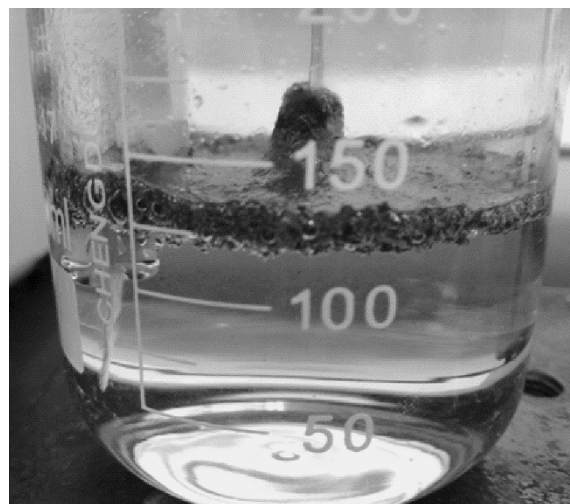


图2 电化学剥离后石墨片照片

Fig.2 Photograph of the exfoliated graphite flakes after electrochemical exfoliation

电极(2 cm×2 cm)浸入所用电解质溶液中,施加10 V的槽电压进行电化学阴极剥离。待浸入电解液的部分完全剥离后(图2),向下调整石墨纸电极,将剩余的石墨纸部分(2 cm×1 mm)浸入电解质溶液中,重复以上过程直至剥离完毕。收集剥离产物,用高纯水洗涤完全后,超声分散于乙醇溶液中备用。

2.3 平面微型超级电容器制备及电化学性能测试

平面微型超级电容器的制备过程如图3所示,取适量的所制备的电化学剥离石墨烯(EG)乙醇溶液,通过掩模板辅助真空抽滤的方法,在偏氟乙烯树脂滤膜上制备出交叉指型平面微型超级电容器的电极图案,然后通过20 MPa的压力,将电极图案转移到聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基底上,重复以上

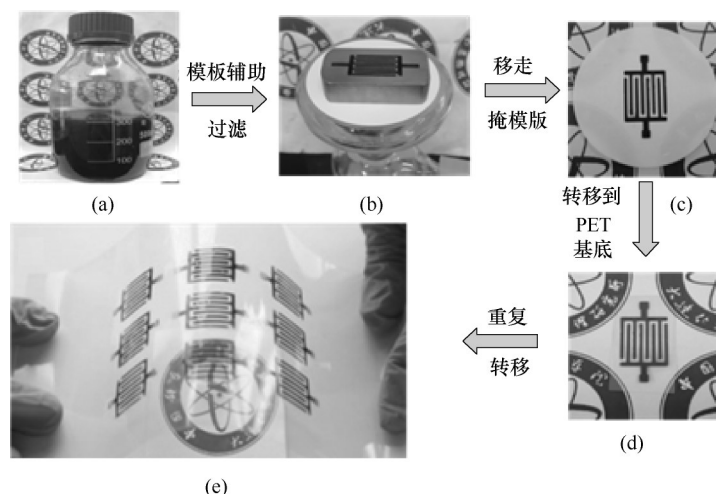


图3 石墨烯基平面微型超级电容器组装示意图

Fig.3 Schematic of the fabrication of EG-MSCs

程序,可实现多个器件的制备。最后将电解液涂覆在交叉指电极部分,进行封装后得到石墨烯基微型超级电容器(EG-MSCs)。

采用电化学工作站 CHI760E 进行电化学性能测试,测试不同扫描速率下($1 \sim 100000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)的循环伏安曲线(CV);测试不同电流密度下的恒流充放电曲线(GCD);在交流振幅为 5 mV 条件下,记录 $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 范围内的交流阻抗谱。

电容值通过 CV 和 GCD 的放电电流曲线依据式(1)和式(2)计算

$$C = \frac{1}{v(V_f - V_i)} \int_{V_i}^{V_f} I(V) dV \quad (1)$$

$$C = \frac{I \Delta t}{(V_f - V_i)} \quad (2)$$

式中, v 是扫描速率; V_f 和 V_i 是 CV 曲线的电压扫描范围; $I(V)$ 是 CV 曲线的放电电流; Δt 为放电时间。

单电极的面积比容量 $C_{\text{electrode}}^{\text{areal}}$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和体积比容量 $C_{\text{electrode}}^{\text{volumetric}}$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-3}$) 通过式(3)和式(4)计算

$$C_{\text{electrode}}^{\text{areal}} = 4C/A_{\text{electrode}} \quad (3)$$

$$C_{\text{electrode}}^{\text{volumetric}} = 4C/V_{\text{electrode}} \quad (4)$$

式中, $A_{\text{electrode}}$ 和 $V_{\text{electrode}}$ 分别是两电极的面积和体积。

器件的面积比容量和体积比容量是基于两电极的面积和体积,依据式(5)和式(6)计算所得

$$C_{\text{device}}^{\text{areal}} = C/A_{\text{electrode}} \quad (5)$$

$$C_{\text{device}}^{\text{volumetric}} = C/V_{\text{electrode}} \quad (6)$$

器件的体积能量密度 E ($\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和功率密度 P ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-3}$) 通过式(7)和式(8)获得

$$E = \frac{1}{2} C_{\text{device}}^{\text{volumetric}} \frac{(V_f - V_i - IR)^2}{3600} \quad (7)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \times 3600 \quad (8)$$

式中, IR 是指欧姆电压降。

3 实验结果与讨论

3.1 电解质浓度及种类对阴极剥离石墨制备石墨烯的影响

基于剥离机理的分析,在水系电解液中进行阴极剥离,需抑制电化学析氢反应(即拓宽析氢电位),而抑制析氢反应最直接的方法就是降低水溶液中氢离子的浓度,由水的离子积常数可知提高氢氧根离子的浓度可相应地降低氢离子浓度。另外,考虑到要进行阴极的石墨插层剥离,所选阳离子不能在阴极上发生沉积反应,故首先选取了 KOH 作为电解质,并在 0.5 、 3 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度下,进行电化学阴极剥离实验。发现 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度下,基本不发生电化学剥离,由于电解产生的大量氢气的冲击作用,半小时后石墨纸电极表面出现毛化,未发生剥离。当浓度提高到 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,石墨纸发生了剥离,但是效率较低,半小时之内剥离的石墨烯不到五分之一,且随着时间的推移,剥离速度逐渐变慢。当浓度提高到 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,可在 3 min 内完成石墨纸的剥离,对漂浮在电解液上层的剥离石墨继续通电,可进一步剥离降低石墨烯层数。同时,又使用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 进行了相关实验,取得了类似的结果(表 1)。

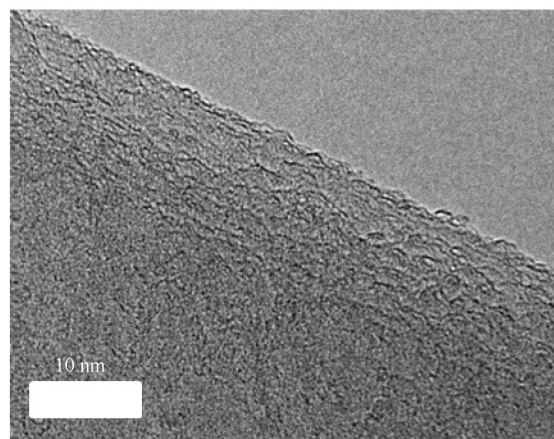
为了进一步验证拓宽氢析出电位可促进电化学阴极剥离的设想,选取了 KCl、KBr、KI 作为电解质(表 1)。由于 Cl、Br、I 等卤素阴离子半径小、电负性

表1 不同电解质中阴极电化学剥离石墨制备石墨烯
Table 1 Summary of electrolytes investigated in the electrochemical cathodic exfoliation of graphite

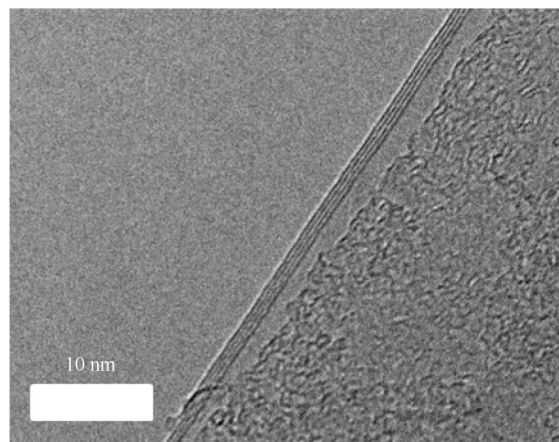
电解质	浓度	槽电压/V	时间/min	结果
氢氧化钾	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10	30	高效剥离
氢氧化钾	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10	30	低效剥离
氢氧化钾	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10	30	无剥离
氢氧化钠	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10	30	高效剥离
硫酸钠	饱和	10	30	无剥离
氯化钾	饱和	10	30	有效剥离
溴化钾	饱和	10	30	有效剥离
碘化钾	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10	30	高效剥离

大容易与水形成氢键作用,当阴离子在阴极附近受电场力和静电斥力的作用时,使阴离子向远离阴极的方向移动,而氢键作用的存在使水分子不容易靠近甚至远离阴极表面,从而抑制了析氢反应的进行,相应的阳离子靠近阴极表面的概率大大提高。以KCl、KBr、KI作为电解质,其中KI溶解度较大,配

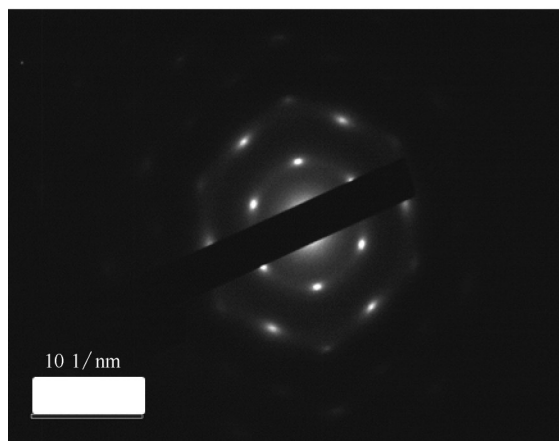
制的水溶液浓度为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,KCl和KBr溶解度相对较小,配制的水溶液为饱和溶液。另外, K_2SO_4 溶液作为一种有效的阳极剥离用电解液,选取其饱和溶液作为对比。实验结果表明,在KCl、KBr、KI中都发生了预期的有效剥离。而 K_2SO_4 溶液中除了电源接通的前十几秒内石墨纸电极表面发生了毛化现象,



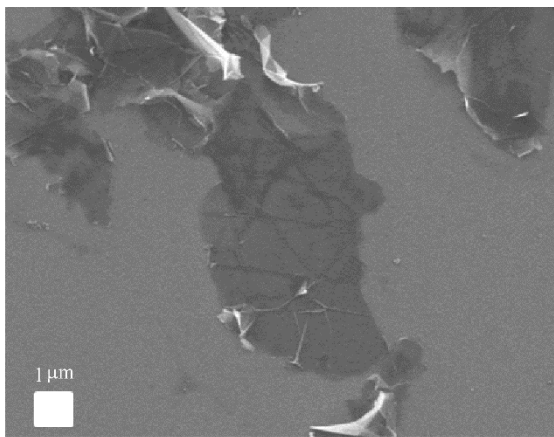
(a) HRTEM of EG



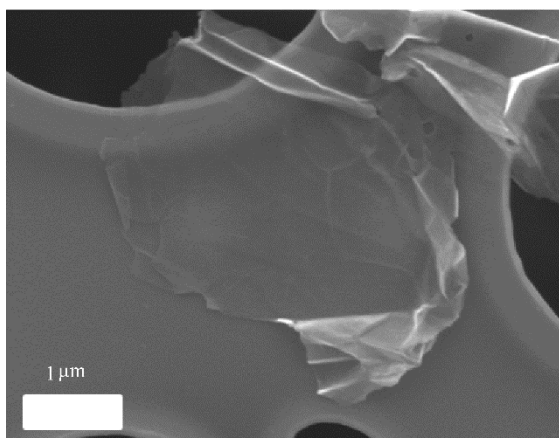
(b) HRTEM of EG



(c) SAED pattern of EG



(a) SEM of EG on silicon wafer



(b) SEM of EG on copper gauze

图4 电化学剥离石墨烯的扫描电镜分析

Fig.4 SEM image of EG

图5 电化学剥离石墨烯的透射电镜分析

Fig.5 TEM image of EG

在之后的半小时之内电极表面仅发生氢气的析出反应,未发生有效剥离。这是因为硫酸根不能与水分子形成氢键,同时 K_2SO_4 的溶解度相对较小对水的活度影响也较小,对水阴极的析氢反应影响较小,由于析氢反应的进行钾离子无法在石墨电极表面富集和插层,从而无法对石墨进行有效剥离(表1)。由于卤素阴离子在阳极上不稳定,易被氧化,导致电解质无法重复利用;且产生的副产物有一定毒性,不符合电化学剥离绿色环保的要求。基于上述结果和考虑,选取了在 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中进行石墨阴极剥离来高效制备高质量少层石墨烯样品。

3.2 石墨烯的表征

图4(a)、(b)分别是石墨烯在硅片上和铜网上

的扫描电子显微镜(SEM)的图片,说明制备的样品具有良好的片层结构,片径在 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$,在铜网上石墨烯照片[图4(b)]几乎是透明的,说明得到了超薄的二维纳米片层结构。X射线能谱仪(EDS)分析(表2)揭示样品的含氧量极低(质量比为1.27%,原子比为0.96%)。高分辨透射电镜分析可知,所得石墨烯有单层[图5(a)],多数为少层[图5(b)],其选区电子衍射花样[图5(c)]说明晶格结构比较完整,缺陷较少。原子力显微镜[图6(a)、(b)]测试样品平均厚度约为2.2 nm,大约为3层石墨烯的厚度。与石墨纸的拉曼光谱[图6(c)]对比显示,G峰位置向高波数方向移动,说明石墨烯层之间的键能受到了削弱,且 I_D/I_G 小于0.035,说明晶格缺陷极少。X射线衍射分析[图6(d)]显示,相比于石墨纸,石墨烯样品(002)面特征峰强

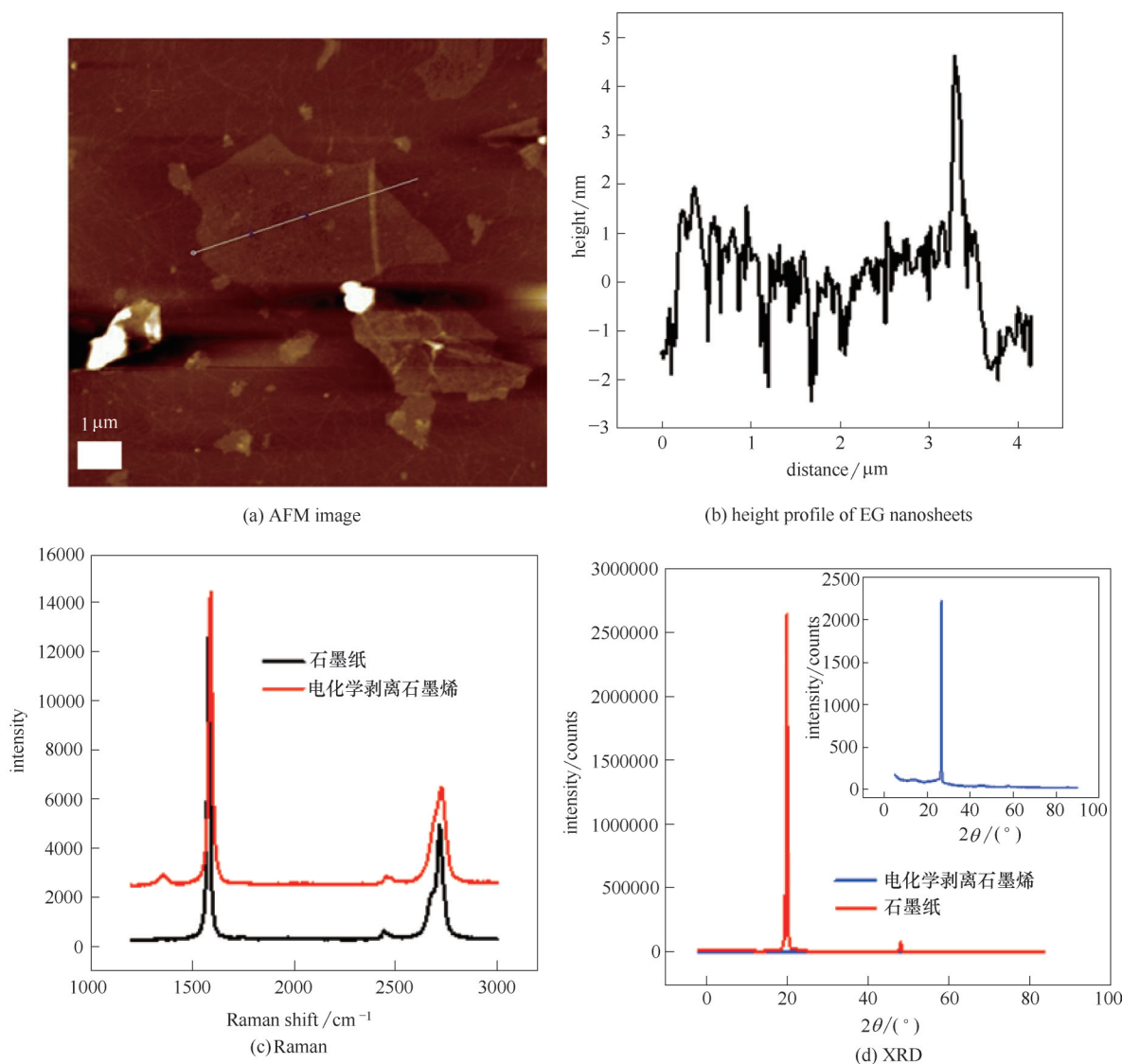


图6 电化学剥离石墨烯的原子力显微镜图、拉曼光谱和X射线衍射图

Fig.6 AFM, Raman and XRD pattern of EG

表2 EDS分析
Table 2 EDS of EG

Element	Mass/%	Atomic/%
C	98.45	98.95
O	1.27	0.96
K	0.28	0.09

度减弱了3个数量级,说明绝大多数的石墨片层间的 π - π 堆叠受到了破坏。在16 MPa的压力下,以两电极压片法测得的样品电导率大于 $200 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。综上分析,在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH溶液中进行电化学阴极剥离制备得到了含氧量低、缺陷少的高质量少层石墨烯,在导电油墨、防腐涂料和电化学储能等领域有良好的应用前景。

3.3 电化学性能

首先,以聚乙烯醇-硫酸(PVA- H_2SO_4)凝胶电解

液,与制备的交叉指型平面电极结合,制备出水系准固态微型超级电容器(MSCs)。如图7(a)伏安循环测试结果表明,不同的扫描速率下微型超级电容器表现出典型的双电层行为。即使在 $5000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的高扫描速率下,伏安循环曲线仍然保持很好的矩形形状。然而一般交叉指型平面微型超级电容器在不使用金属集流体的情况下,当扫描速率达到 $1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,基本不能保持很好的矩形结构^[26,32]。重要的是,即使扫描速率达到了 $100000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,该石墨烯微型超级电容器仍表现出较好的电容行为,说明了该平面交叉指型MSC具有良好的离子和电子传输性能。传统的碳基超级电容器在交流阻抗的高频区域容易出现典型的半圆曲线,这与电极材料电子导电性能不够好相关。由图7(b)的交流阻抗Nyquist图可见,在高频区域微型超级电容器没有半

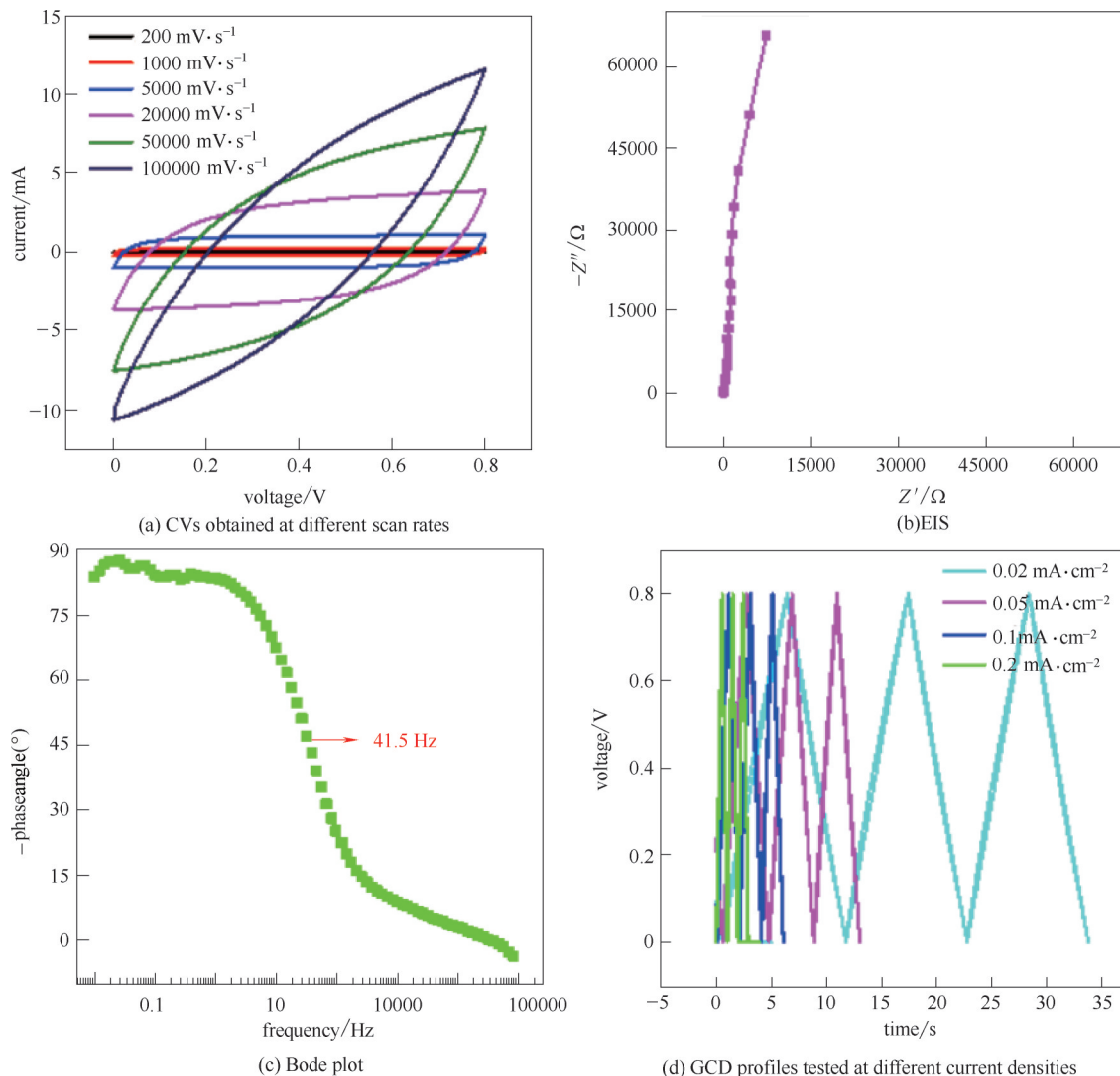


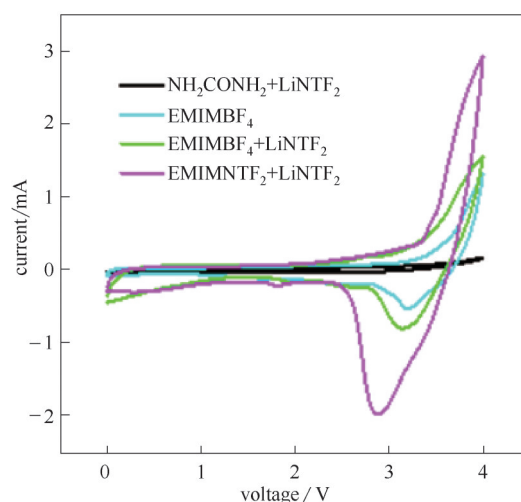
图7 石墨烯微型超级电容器在聚乙烯醇-硫酸电解液中的电化学性能

Fig.7 Electrochemical characterization of EG-MSCs in PVA- H_2SO_4

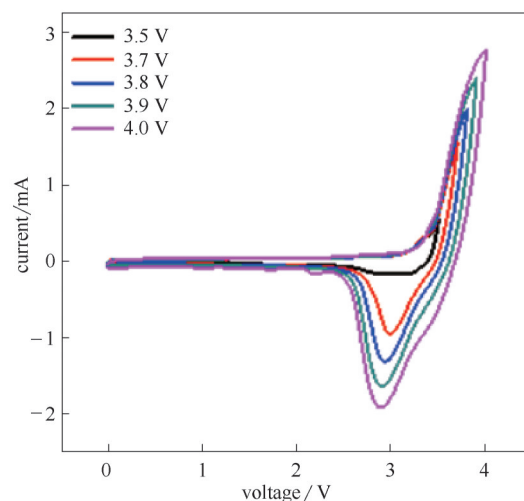
圆曲线的出现,证明了高效的离子传输行为。同时,研究发现等效串联电阻仅为 $19\ \Omega$,进一步说明了整个器件具有非常好的电子传输性能。这主要由于制备的石墨烯具有高的导电性能所致。通过阻抗 Bode 图[图 7(c)]可知在频率低于 $2.7\ \text{Hz}$ 时,相位角均高于 -80° ,说明该石墨烯微型超级电容器接近纯电容行为^[33]。另外,相角在 -45° 时,频率仅为 $41.5\ \text{Hz}$,对应一个非常小的弛豫时间常数约 $24\ \text{ms}$ 。根据恒流充放电测试[图 7(d)]结果计算,在 $0.02\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,该微型超级电容器的面比容量为 $0.54\ \text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

鉴于阴极剥离制备的石墨烯表面缺陷少,层数为少层的特点,为了进一步提高阴极剥离制备石墨烯的储能性能,利用少层石墨烯进行插层储能是一个有效的途径。考虑到水系电解液工作窗口较低,无法达到离子插层所需的电位,而离子液体具有很多优点,如宽电化学窗口(3~5 V)、高离子电导率和高热稳定性,已被广泛用做超级电容器的电解液来提高器件的能量密度^[34]。但应用离子液体的插层容量和宽电压窗口来提高微型超级电容器的能量密度研究仍未见报道。

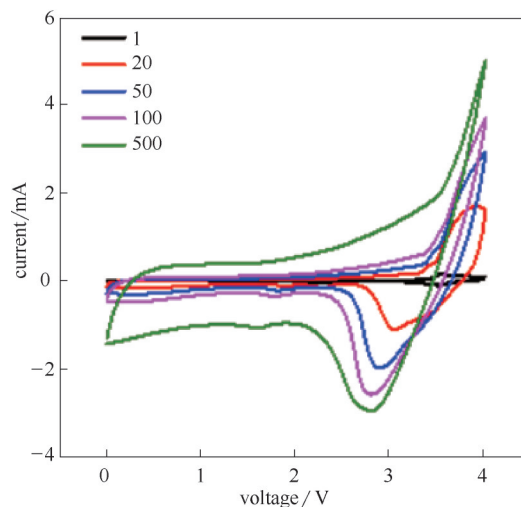
为了筛选出具有最佳的电化学性能的微型超级电容器器件,以两极各 $0.5\ \text{ml}\ 0.35\ \text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ 的电化学剥离石墨烯乙醇溶液,通过真空抽滤转移的方法,制备四个相同的交叉指型微型超级电容器。选择 1-乙基-3 甲基-咪唑四氟硼酸盐(EMIMBF₄)、1-乙基-3 甲基-咪唑四氟硼酸盐+双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂盐(EMIMBF₄+LiTFSI)、尿素+双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂盐(NH₂CONH₂+LiTFSI)和 1-乙基-3 甲基-咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺+双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂盐(EMIMTFSI+LiTFSI)四种电解液进行了伏安循环曲线测试[图 8(a)]。从曲线中可以看出电化学剥离石墨烯在 EMIMTFSI+LiTFSI 中的 CV 曲线面积最大,说明存储容量最大,而在 NH₂CONH₂+LiTFSI 中的 CV 曲线面积最小,储能性能最小,这主要是由于 NH₂CONH₂+LiTFSI 的黏度大、电导率低引起的。随后,在 EMIMTFSI+LiTFSI 中,对不同电压(3.5~4.0 V)下的伏安循环进行测试[图 8(b)]。研究发现,随着电压的升高,电流也显著增加,说明电压提高带动电化学性能不断增加。由于超过 4 V 离子液体有电化学分解的可能。为提高器件循环性能,选择 4 V 电压作为微型超级电容器的工作电压。详细研究了不同扫描速率下的伏安循环曲线行为[图 8



(a) CVs obtained in different ILs



(b) CVs obtained in EMIMTFSI+LiTFSI with different voltage



(c) CVs obtained in EMIMTFSI+LiTFSI at different scan rates

图8 石墨烯微型超级电容器在离子液体电解液中的电化学性能

Fig.8 Electrochemical characterization of EG-MSCs in ionic liquids

(c)],以 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率为例,充电过程中在 3.3 V 时发生离子的插层反应,在电压为 3.9 V 时插层电流达到峰值;放电过程中,放电电流峰值在 3.1 V 左右,在 2.5 V 左右插层电流放电完毕。对应研究了微型超级电容器在不同电流密度下的恒流充放电行为[图 9(a)],充电平台主要在 $3.4 \sim 4.0 \text{ V}$ 之间,放电平台主要在 $2.8 \sim 3.7 \text{ V}$ 之间,说明面比容量主要来自于少层石墨烯的插层储能。

根据不同电流密度下的恒流充放电的测试数据计算,在微电极厚度为 $2.9 \mu\text{m}$,电流密度为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,单电极的面积比容量[图 9(b)]可达 $59 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$,体积比容量[图 9(c)]为 $203 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-3}$,微型超级电容器体积能量密度[图 9(d)]为 $113 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$,在电流密度为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,体积功率密度可达 $34.4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$,明显高于 $\text{PVA-H}_2\text{SO}_4$ 作为电解质的

微型超级电容器,以及绝大多数已报道的平面微型超级电容器的性能,如激光刻写石墨烯的 $2.1 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$ [35],甲烷等离子体处理的还原氧化石墨烯的 $2.5 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$ [36],碳化物衍生碳的 $3.2 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$ [37],垂直取向排列碳纳米管的 $0.3 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$ [38],洋葱碳的 $1.6 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$ [39],黑磷混合石墨烯的 $11.6 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$ [32] 和锂薄膜电池 ($\leq 10 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$),甚至高于氟化石墨烯的 $56 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$ [26]。证明阴极剥离得到的少层石墨烯可以用于制备高能高压的电池型全碳微型超级电容器。

4 结 论

开发了一种绿色的水溶液电化学阴极剥离石墨制备少数层石墨烯的方法,在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中,实现了少层石墨烯的高效剥离。获得的少层石

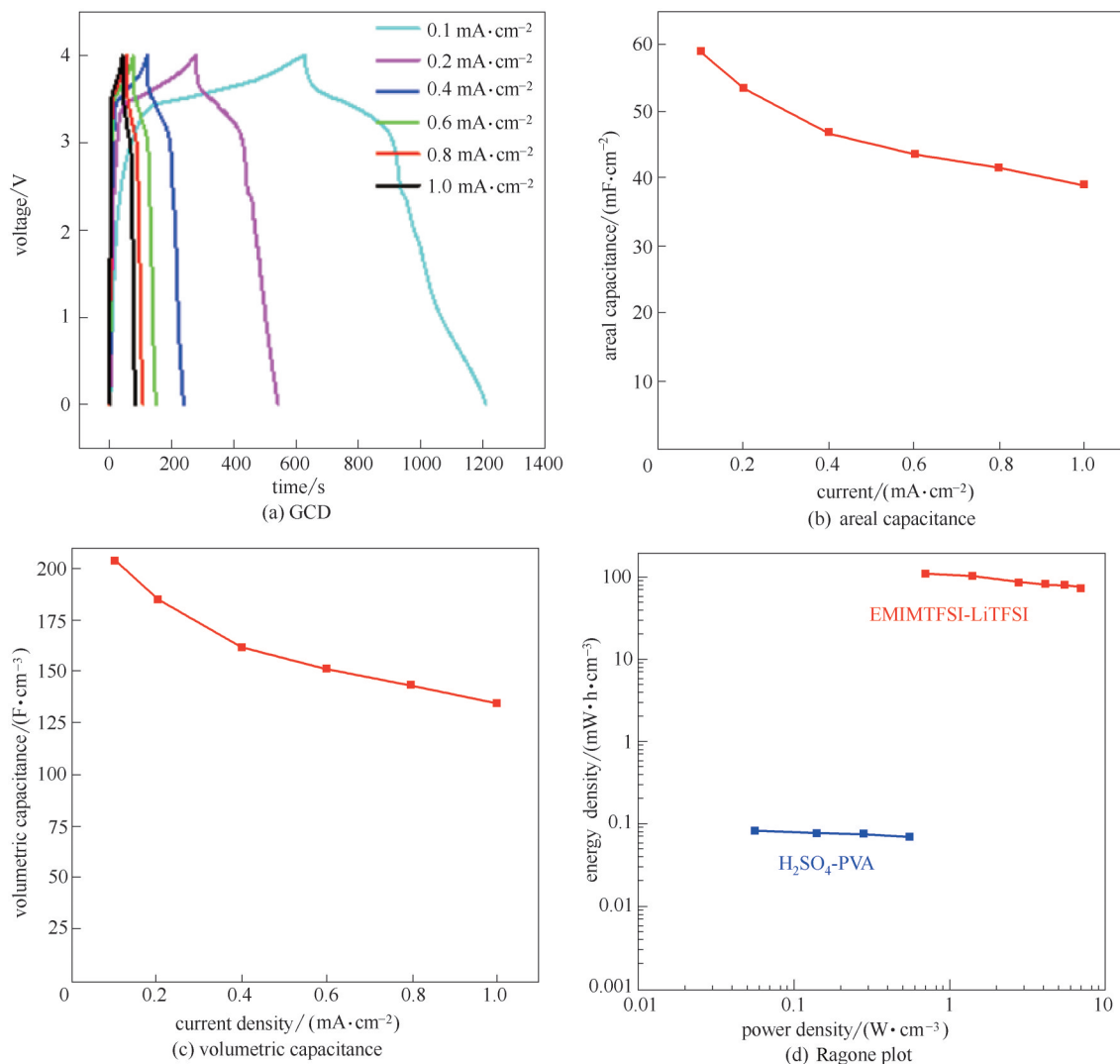


图9 在EMIMTFSI+LiTFSI电解质中的电化学性能测试

Fig.9 Electrochemical characterization of EG-MSCs in EMIMTFSI+LiTFSI

墨烯含氧量低[1.27%(质量)]、缺陷少($I_b/I_c < 0.035$)、片径尺寸在5~10 μm 范围内,电导率大于200 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。以电化学剥离石墨烯为微电极材料,成功构建了水系准固态微型超级电容器和高电压离子液体基微型超级电容器,获得高功率密度和高能量密度。主要结论如下。

(1)不同电解液中阴极剥离石墨纸电极的结果证明拓宽水的分解电压,特别是氢气的析出电压,有利于电化学阴极剥离石墨制备石墨烯,高浓度碱金属的强碱水溶液,或含有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的碱金属盐水中可进行有效的石墨的阴极剥离。

(2)在6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液中通过阴极剥离制备得到了高质量的少层石墨烯。

(3)电化学测试表明阴极剥离制备的少层石墨烯,由于缺陷少、高电子电导,在水系凝胶电解液中,准固态微型电容器表现出高扫描速率,达到了100000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,弛豫时间常数低至24 ms;在离子液体电解质中,平面微型超级电容器表现出高体积能量密度为113 $\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$,远高于目前报道的微型超级电容器性能。证明了少层石墨烯具有优异的双电层离子吸附和离子插层储能性质。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666-669.
- [2] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Epitaxial graphene on ruthenium[J]. *Nat. Mater.*, 2008, **7**(5): 406-411.
- [3] Berger C, Song Z, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. *Science*, 2006, **312**(5777): 1191-1196.
- [4] Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Lett.*, 2009, **9**(1): 30-35.
- [5] Bae S, Kim H K, Lee Y B, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**(8): 574-578.
- [6] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2009, **4**(4): 217-224.
- [7] Cote L J, Kim F, Huang J. Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(3): 1043-1049.
- [8] Li D, Muller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**(2): 101-105.
- [9] Gao W, Alemany L B, Ci L, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide[J]. *Nat. Chem.*, 2009, **1**(5): 403-408.
- [10] Chen C M, Yang Q H, Yang Y G, et al. Self-assembled free-standing graphite oxide membrane[J]. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(29): 3007-3011.
- [11] Li X, Wang H, Robinson J T, et al. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(43): 15939-15944.
- [12] Wei Y, Sun Z Y. Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene[J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2015, **20**(5): 311-321.
- [13] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**(9): 563-568.
- [14] Blake P, Brimicombe P D, Nai R R, et al. Graphene-based liquid crystal device[J]. *Nano Lett.*, 2008, **8**(6): 1704-1708.
- [15] De S, King P J, Lotya M, et al. Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions[J]. *Small*, 2010, **6**(3): 458-464.
- [16] Biswas S, Drzal L T. A novel approach to create a highly ordered monolayer film of graphene nanosheets at the liquid-liquid interface[J]. *Nano Lett.*, 2009, **9**(1): 167-172.
- [17] Gu W T, Zhang W, Li X M, et al. Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite[J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**(21): 3367-3369.
- [18] Su C Y, Lu A Y, Xu Y P, et al. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation[J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(3): 2332-2339.
- [19] Liu J, Yang H, Zhen S G, et al. A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core[J]. *RSC Adv.*, 2013, **3**(29): 11745-11750.
- [20] Parvez K, Wu Z S, Li R, et al. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(16): 6083-6091.
- [21] Wang G X, Wang B, Park J, et al. Highly efficient and large scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation[J]. *Carbon*, 2009, **47**(14): 3242-3246.
- [22] Lu J, Yang J X, Wang J Z, et al. One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids[J]. *ACS Nano*, 2009, **3**(8): 2367-2375.
- [23] Wang J, Yin H S, Meng X M, et al. Preparation of the mixture of graphene nanosheets and carbon nanospheres with high desorptivity by electrolyzing graphite rod and its application in hydroquinone detection[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **662**(2): 317-321.
- [24] Singh V V, Gupta G, Batra A, et al. Greener electrochemical synthesis of high quality graphene nanosheets directly from pencil and its SPR sensing application[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**(11): 2352-2362.
- [25] Zhong Y L, Swager T M. Enhanced electrochemical expansion of graphite for *in situ* electrochemical functionalization[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(43): 17896-17899.
- [26] Zhou F, Huang H B, Xiao C X, et al. Electrochemically scalable production of fluorine modified graphene for flexible and high-energy ionogel-based micro-supercapacitors[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**(26): 8198-8205.
- [27] Wang J, Manga K K, Bao Q, et al. High-yield synthesis of few layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte[J]. *J. Am. Chem. Soc.*,

- 2011, **133**(23): 8888–8891.
- [28] Liu N, Luo F, Wu H, et al. One-step ionic liquids-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquids-functionalized graphene sheets directly from graphite[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**(10): 1518–1525.
- [29] Zhou M, Tang J, Cheng Q, et al. Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **572**: 61–65.
- [30] Suo L M, Borodin O, Gao T, et al. “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries[J]. *Science*, 2015, **350**(6263): 938–943.
- [31] Zhou F, Liu S M, Yang B Q, et al. Highly selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide on silver electrode with aqueous ionic liquids[J]. *Electrochem. Commun.*, 2014, **46**: 103–106.
- [32] Xiao H, Wu Z-S, Chen L, et al. One-step device fabrication of phosphorene and graphene interdigital micro-supercapacitors with high energy density[J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(7): 7284–7292.
- [33] Wu Z-K, Lin Z, Li L, et al. Flexible micro-supercapacitor based on *in-situ* assembled graphene on metal template at room temperature[J]. *Nano Energy*, 2014, **10**: 222–228.
- [34] Watanabe M, Thomas M L, Zhang S G, et al. Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices[J]. *Chem. Rev.*, 2017, **117**(10): 7190–7239.
- [35] El-Kady M F, Strong V, Dubin S, et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors[J]. *Science*, 2012, **335**(6074): 1326–1330.
- [36] Wu Z-S, Parvez K, Feng X, et al. Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities[J]. *Nat. Commun.*, 2013, **4**: 2487–2494.
- [37] Heon M, Lofland S, Applegate J, et al. Continuous carbide-derived carbon films with high volumetric capacitance[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**(1): 135–138.
- [38] Ghosh A, Viet T L, Bae J J, et al. TLM-PSD model for optimization of energy and power density of vertically aligned carbon nanotube supercapacitor[J]. *Sci. Rep.*, 2013, **3**: 2939.
- [39] Pech D, Brunet M, Durou H, et al. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**(9): 651–654.