

石墨烯/碱式氯化锌复合材料的制备及 电化学性能分析

黄亚运¹, 王树林², 郑 榕¹, 奚 瑞¹, 赵思丽²

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘要: 基于碱式氯化锌优异的半导体性能和石墨烯突出的导电性以及机械性能, 利用机械化学法在室温下制备了石墨烯/碱式氯化锌复合材料, 探索其电化学性能. 循环伏安和恒流充放电测试研究表明: 当扫描速率为 5 mV/s 时, 比电容最大为 30.5 F/g; 当扫描速率为 80 mV/s 时, 电极材料出现极化现象, 导致峰凸增加, 比电容增大; 当充放电电流密度为 0.1 A/g 时, 充放电时间最长, 且循环性能较好.

关键词: 石墨烯/碱式氯化锌复合材料; 制备; 电化学性能; 机械力化学

中图分类号: TB 332 **文献标志码:** A

Preparation of Graphene-Simonkolleite Composites and Its Electrochemical Properties

HUANG Yayun¹, WANG Shulin², ZHENG Jun¹, XI Rui¹, ZHAO Sil²

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Graphene has excellent conductivity and mechanical property, and simonkolleite is a good semiconductor. To make use of the advantages of the both, a composite made of graphene and simonkolleite was synthesized by mechanochemical method at room temperature, and its electrochemical performance was analyzed. Cycle-voltammetry and constant current charge and discharge tests demonstrate that the maximum specific capacity is 30.5 F/g when the scan rate is 5 mV/s. The polarization may appear if the scan rate reaches 80 mV/s, resulting in the peak value of the specific capacitance. The time for charge and discharge is the longest with the current density of 0.1 A/g, and the cycle performance is also rather good.

Keywords: graphene-simonkolleite composites; preparation; electrochemical properties; mechanochemistry

收稿日期: 2016-09-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51402192); 上海市科委纳米专项资助项目(1052nm02900); 沪江基金资助项目(B14006); 上海市大学生创新项目(1013310201)

第一作者: 黄亚运(1990-), 女, 硕士研究生. 研究方向: 超微颗粒制备技术. E-mail: anlanrupin@126.com

通信作者: 王树林(1951-), 男, 教授. 研究方向: 超微颗粒制备与研究. E-mail: usst516@163.com

碱式氯化锌 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (简称 ZHC) 纳米片是一种无色、呈扁平六方晶体, 属过渡金属层状羟化物, 它是一种宽禁带半导体材料, 目前制备 ZHC 的方法以电沉积法和热液法为主, 且以锌盐为原料. 例如, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 用于电沉积法制备 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[1-4], ZnCl_2 用于热液法制备 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[5-7] 等. 由于电沉积法制备 ZHC 较为复杂, 一般用于实验室的少量合成, 而热液法虽然可以用来大量制备, 但是, 反应时间较长. 作者已有研究表明, 锌粉和四氯化碳在超声环境中可以反应生成 ZHC 纳米片, 并且对溶液中的甲基橙具有很高的降解效率^[8].

石墨烯(Graphene, G)因其独特的二维结构和突出的物理化学性能, 如大的比表面积($2\,630\text{ m}^2/\text{g}$)、极强的导电性、较好的化学和热稳定性, 而在电化学方面的运用备受青睐. 石墨烯已经在导电薄膜^[9-10]、传感器^[11-12]、能量储存设备^[13-16]等得到实际运用, 石墨烯基复合材料在能源设备领域的研究也已受到广泛关注. 基于石墨烯的柔性超级电容器^[10,17]的电化学性能和机械性能都得到了提高.

基于 ZHC 优异的半导体性能和石墨烯突出的导电性以及机械性能, 本文将两者相结合, 采用膨胀石墨、氯化锌、氨水作为原料, 利用碱式氯化锌粒子的生长力与超声波对膨胀石墨层剥离的共同作用, 借助于机械化学法制备多层石墨烯/碱式氯化锌纳米片复合材料, 研究其电化学性能, 为新型石墨烯复合电极材料的研究与发展提供一定的参考.

1 实验

1.1 实验材料

膨胀石墨(青岛天元公司, 纯度 99.8%), ZnCl_2 (广州市番禺力强化工厂, 纯度 98%), 氨水(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯, 含量 25%~28%).

1.2 样品的制备

制备石墨烯/碱式氯化锌纳米片复合材料. 取 3 g ZnCl_2 , 0.2 g 膨胀石墨于锥形瓶中, 加入 180 ml 的去离子水, 密封后搅拌 30 min, 然后将其放置在 450 W 的超声微波清洗仪中, 每隔 15 min 加入 3~4 滴氨水, 剧烈摇晃, 保证氨水充分分散, 连续超声 24 h. 超声结束后取褐黑色悬浮液并离心分离, 60 °C 真空干燥 12 h, 取出产物, 待分析.

1.3 电化学性能测试

取制得的复合材料粉末 1 mg, 均匀地放在超声

清洗过的 2.5 cm^2 泡沫镍圆片上, 并另取同样大小的泡沫镍圆片覆盖, 按压成一薄片, 使用压片机在 8 MPa 压力下制成工作电极. 以铂片为对电极, 氧化汞为参比电极, 与工作电极组成三电极系统. 以 6 mol/L 的 KOH 溶液为电解液, 在上海辰华 CHI660D 电化学工作站上进行循环伏安和恒流充放电测试.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的 SEM 表征

图 1 为复合材料的场发射扫描电子显微镜(SEM)图片. 从图 1(a)和 1(b)中可以明显看出薄而透明的、卷曲的结构, 它们应当是层状石墨. 由图 1(c)和图 1(d)中可以看出材料的复合状态. 石墨是层状结构, 层间是由微弱的范德华力支撑的 π 键. 在超声过程中, 锌离子、氢氧根离子与氯离子因为粒径很小能够进入石墨层间, 先形成具有六方晶面的核, 一定程度地破坏了 π 键. 然后在含有一 Cl 和—OH 的溶液中快速地氯化、羟基化过程中以 Frank-van-der Merwe 为驱动力沿 ZHC(003)晶面层状生长^[18]. 同时, 因为超声波的作用, 液体中会产生空化泡. 这些空化泡经历了膨胀、收缩、振荡、崩溃爆裂等一系列动力学反应^[19], 进一步促进石墨层得以剥离, 从而形成了多层石墨烯/碱式氯化锌复合材料. 由于超声波产生的力属于机械力, 因而将其作用称为机械力化学作用.

2.2 复合材料的 TEM 表征

图 2 是复合材料的透射电子显微镜(TEM)图片, 从图 2 中可以看出, 膨胀石墨经剥离后变成薄而透明且具有卷曲结构的石墨烯, 图中深色且具有多边的物质为碱式氯化锌颗粒, 被包裹在石墨烯中.

2.3 复合材料的 XRD 分析

图 3 是复合材料的 XRD(X 射线衍射)图谱. θ 为衍射角, P 为衍射峰的相对强度. 从图 3 中可以看出, 超声环境中制备的复合材料并没有其他物质, 如 ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等晶相, 因此, 制备的复合材料纯度比较高. 在 $2\theta \approx 26.5^\circ$ 处对应(006)晶面的衍射峰为多层石墨衍射峰^[20], ZHC 在 $2\theta \approx 23^\circ$ (006)晶面处也出现了衍射峰, 这为 ZHC 在石墨层之间生长提供了依据. 在(003)晶面对应的衍射峰最为强烈, 说明 ZHC 出现择优基础面生长现象, 同时, ZHC 出现较多其他晶面的衍射峰, 且强弱相当, 说明其在这些方向生长受力较为均匀.

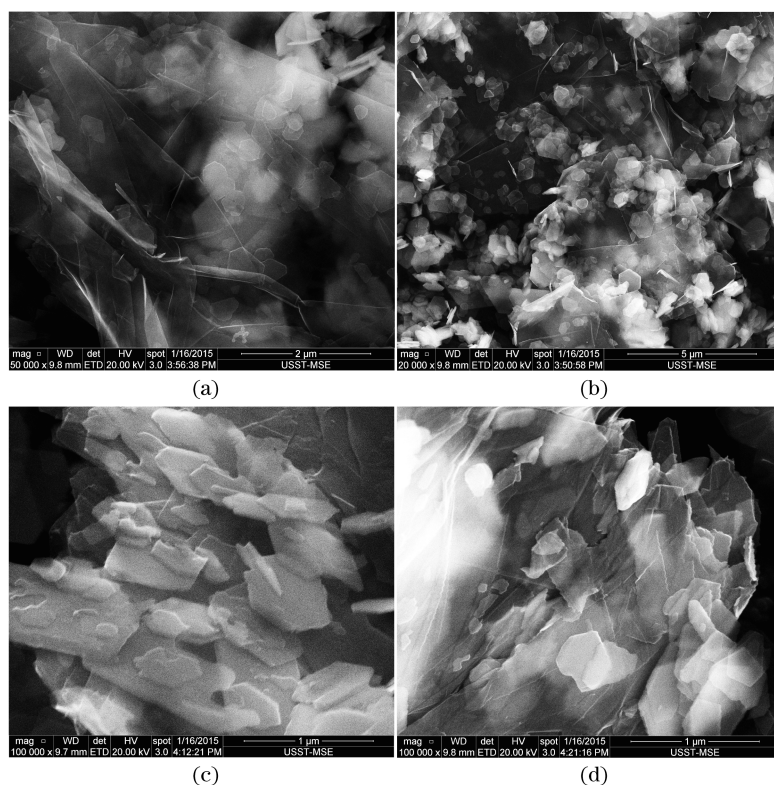


图1 复合材料的 SEM 图片
Fig.1 SEM images of the composite

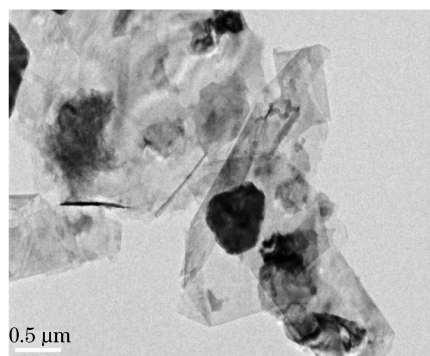


图2 复合材料的 TEM 图片
Fig.2 TEM image of the composite

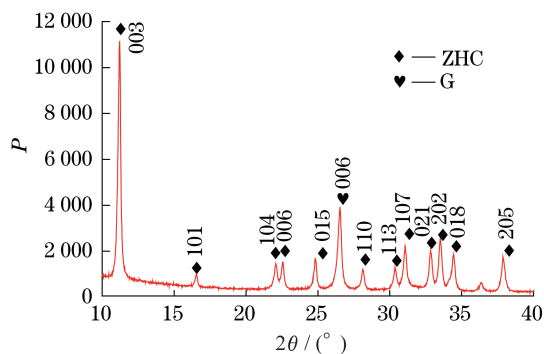


图3 复合材料的 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of the composite

2.4 复合材料的拉曼光谱分析

图4(见下页)是复合材料在 $1\,200\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼光谱, s 为拉曼频移. 由于 ZHC 在此范围内没有特征峰, 所以, 图4中的D峰、G峰和2D峰应源于石墨, 在约 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 处的D峰表示材料的缺陷峰, 缺陷源于超声过程中石墨的低取向性生长、超声波的空化效应造成的微晶结构以及不饱和碳原子的边缘化^[21-22], 同时, 还有 ZHC 纳米片的生长对膨胀石墨层的剥离作用. 在约 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处出现的尖锐的衍射峰(G峰)为石墨的特征峰. 在约 $2\,720\text{ cm}^{-1}$ 出现的峰(2D峰)应为多层石墨烯的特征峰. 单层石墨烯的特征峰(2D峰)应当强烈、尖锐而且对称, 但此处2D峰较弱, 钝化而且不对称; 另一方面, 峰位也从大约 $2\,670\text{ cm}^{-1}$ 蓝移到了大约 $2\,720\text{ cm}^{-1}$, 表明复合材料中的石墨为多层石墨烯, 强烈而且尖锐的G峰也证实了这一点. 综合图1~3的分析结果, 并结合文献[23-25], 可以推测本文所得的复合材料为多层石墨烯/碱式氯化锌复合材料.

2.5 复合材料电化学性能分析

2.5.1 循环伏安特性

图5(见下页)为多层石墨烯/碱式氯化锌复合

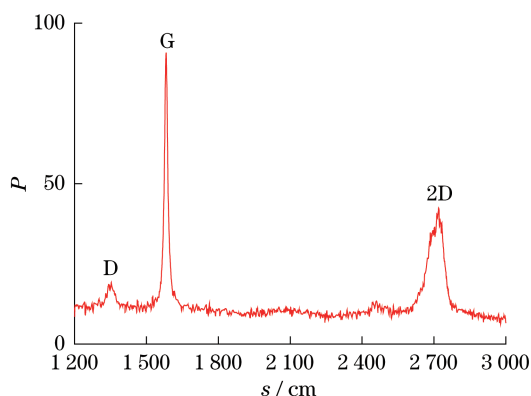


图4 复合材料的拉曼图谱

Fig.4 Raman pattern of the composite

材料的循环伏安特性曲线. I 为电流, U 为电压. 从图5中可以看出, 随着扫描速率的增加, 曲线围成的面积逐渐增大. 当扫描速率大于 50 mV/s 时, 曲线有明显的双峰, 说明复合材料有双电层电容, 且零电流负移程度随着扫描速率的增大而逐渐增大, 因为, 阴极反应的速率远大于阳极反应的速率. 当扫描速率为 80 mV/s 时, 它的第二个峰(如图中的箭头 2 所示)远远高于扫描速率小于 50 mV/s 的相对应位置峰, 且零电流负移的程度也要高于其他扫描速率的. 这是因为, 当扫描速率小于 50 mV/s 时, 电子向电极表面移动的速率与被消耗的速率相同, 这时整个电极系统可以近似看作动态平衡系统. 随着反应的进行, 阴极反应产物越来越多且不能被快速移走, 妨碍了新反应的发生, 集聚在阴极周围的电子不能被及时消耗, 平衡被打破, 而使阴极发生了极化现象. 因此, 当扫描速率为 80 mV/s 时, 第二峰会有明显的增高和零电流负移程度的增大.

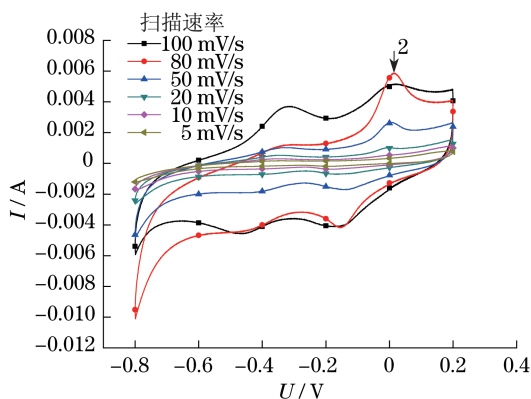


图5 复合材料的循环伏安曲线

Fig.5 Cycle-voltammetry curves of the composite

2.5.2 比电容

图6为复合材料比电容 C 与扫描速率 k 的关

系曲线, 比电容 C 的计算式为

$$C = \frac{S}{2mk(U_1 - U_2)}$$

式中: S 为伏安曲线围成的面积; m 为电极的质量, g ; k 为扫描速率, V/s ; U_1 为扫描高电位, V ; U_2 为扫描低电位, V .

利用不同的面积, 计算出不同的比电容, 如图6所示. 由计算得知, 当扫描速率为 5 mV/s 时, 比电容最大为 30.5 F/g, 且当扫描速率小于 50 mV/s 时, 比电容随着扫描速率的增加而下降. 当扫描速率为 80 mV/s 时, 阴极发生了极化现象, 集聚在阴极周围的电子不能被及时消耗而使阴极电位下降, 使得两极间的电势增加. 根据上面的公式, m 与 $(U_1 - U_2)$ 的值一定, 比电容的大小与 S/k 的比值有关, 由计算得出, 当扫描速率为 80 mV/s 时, S/k 的比值增大, 比电容也出现了相应的增大. 随着反应的进行, 阴极附近电子的消耗速率与产生速率基本一致时, 即系统中新的动态平衡重新建立, 所以, 当扫描速率增加到 100 mV/s 时, 比电容再次下降.

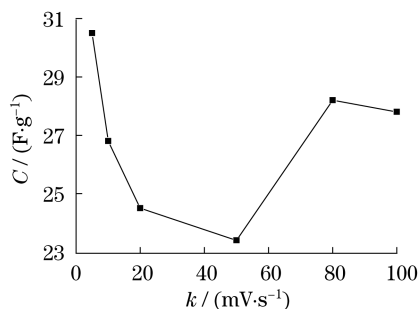


图6 复合材料比电容与扫描速率关系曲线

Fig.6 Relation curve between the specific capacity and scan rate of the composite

2.5.3 恒流充放电测试

图7是复合材料在电流密度为 0.1, 0.5, 1.0 A/g 时的恒流充放电曲线. 从图7中可以看出, 充放电时间随着电流密度的增加而减少. 当电流密度为 0.1 A/g 时, 复合材料的充放电时间最长, 且循环性能较好. 比电容 C 的计算式为

$$C = \frac{I't}{m\Delta u}$$

式中: I' 为充放电电流密度, A/g ; t 为放电时间, s ; Δu 为电位窗口区间, V .

当电流密度为 0.1 A/g 时, 材料的充放电周期最长, 且循环性能较好, 计算比电容为 30 F/g.

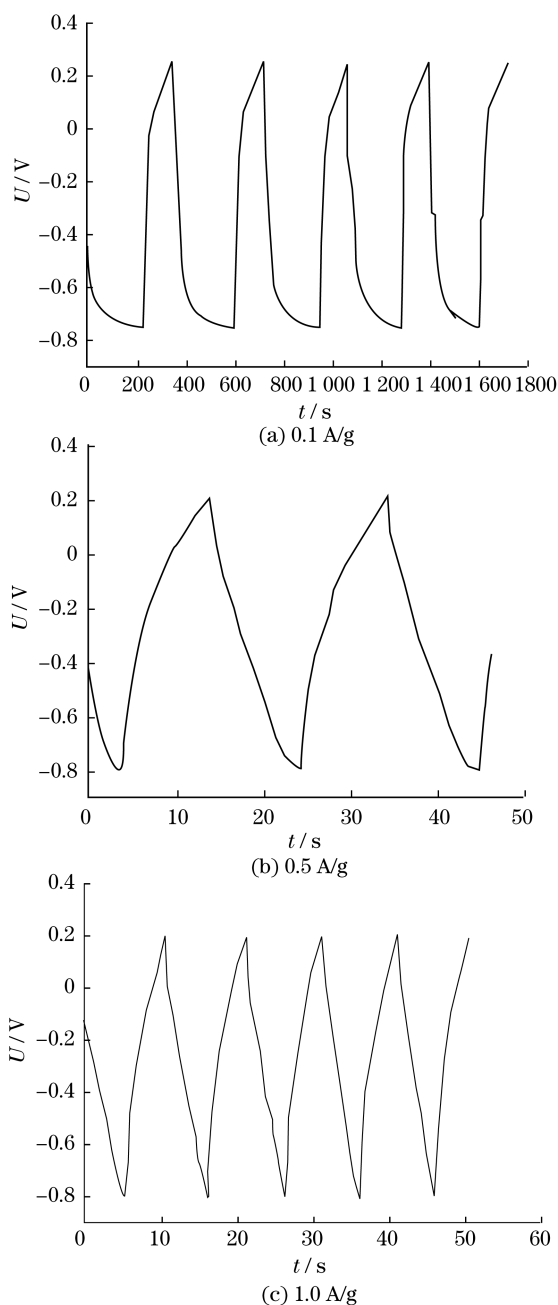


图7 复合材料分别在0.1,0.5,1.0 A/g电流密度下的恒流充放电曲线

Fig.7 Charge and discharge curve of the composite at the current density of 0.1,0.5 and 1.0 A/g

3 结 论

在超声环境中制备了多层石墨烯/碱式氯化锌纳米片复合材料,复合材料中的ZHC具有不规则六边形薄片状.循环伏安特性分析表明,材料具有双电层电容性能.当扫描速率为5 mV/s时,计算得到复合材料的最大比电容为30.5 F/g.当扫描速率为

80 mV/s时,电极出现了极化现象,峰凸大幅度增高,而比电容相应增大.恒流充放电分析表明,当电流密度为0.1 A/g时,电极材料的充放电周期最长,且循环性能较好.本文的结果对新型石墨烯复合电极材料的研究与应用具有一定的参考价值.

参考文献:

- [1] CHEN H N, ZHU L Q, LIU H C, et al. $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -based quantum dots-sensitized solar cells: a common corrosion product enhances the performance of photoelectrochemical cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 105: 289 – 298.
- [2] CHEN H N, ZHU L Q, WANG M, et al. Wire-shaped quantum dots-sensitized solar cells based on nanosheets and nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(47): 475402.
- [3] SITHOLE J, NGOM B D, KHAMLICH S, et al. Simonkolleite nano-platelets: synthesis and temperature effect on hydrogen gas sensing properties[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(20): 7839 – 7843.
- [4] MAHMOUDIAN M R, BASIRUN W J, ALIAS Y, et al. Facile fabrication of $\text{Zn}/\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ flower-like nanostructure on the surface of Zn coated with poly (N-methyl pyrrole)[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(24): 10539 – 10544.
- [5] TANAKA H, TASHIMA K, KANDORI K, et al. Structure and properties of Ti (IV)-doped zinc hydroxychloride rusts formed at various temperatures [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(2): 696 – 702.
- [6] LIU B, YU S H, ZHANG F, et al. Ring-like nanosheets standing on spindle-like rods: unusual ZnO superstructures synthesized from a flakelike precursor $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(14): 4338 – 4341.
- [7] YI G C, WANG C R, PARK W. ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2005, 20(4): S22 – S34.
- [8] 郑裙, 王树林, 侯臣, 等. 超声化学法合成 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以及高温转化 ZnO 和光催化性能研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(7): 7138 – 7142.
- [9] AVOURIS P, CHEN Z H, PEREBEINOS V. Carbon-based electronics[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(10): 605 – 615.
- [10] 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.

- [11] SCHEDIN F, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on grapheme[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9): 652 – 655.
- [12] HE Q Y, SUDIBYA H G, YIN Z Y, et al. Centimeter-long and large-scale micropatterns of reduced graphene oxide films; fabrication and sensing applications[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3201 – 3208.
- [13] BROWNSON D A C, KAMPOURIS D K, BANKS C E. An overview of graphene in energy production and storage applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(11): 4873 – 4885.
- [14] PUMERA M. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(11): 4146 – 4157.
- [15] PUMERA M. Graphene-based nanomaterials for energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 668 – 674.
- [16] SUN Y Q, WU Q, SHI G. Graphene based new energy materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1113 – 1132.
- [17] ALLEN M J, TUNG V C, KANER R B. Honeycomb carbon; a review of graphene[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 132 – 145.
- [18] FAVIER F, WALTER E C, ZACH M P, et al. Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays [J]. *Science*, 2001, 293 (5538): 2227 – 2231.
- [19] 徐波, 王树林, 李生娟, 等. 超声强化合成 MgFe_2O_4 纳米颗粒及其机理研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(3): 030703.
- [20] NI Z H, WANG Y Y, YU T, et al. Raman spectroscopy and imaging of graphene[J]. *Nano Research*, 2008, 1(4): 273 – 291.
- [21] 刘丽艳, 闻精精, 杨洋, 等. 固体颗粒对超声空化场的影响[J]. *化学工业与工程*, 2013, 30(1): 59 – 66.
- [22] TUZUUTI T, YASUI K, SIVAKUMAR M, et al. Correlation between acoustic cavitation noise and yield enhancement of sonochemical reaction by particle addition[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(21): 4869 – 4872.
- [23] JIN Z, SU Y B, CHEN J W, et al. Study of AlN dielectric film on graphene by Raman microscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(23): 233110.
- [24] KHAN U, O'NEILL A, LOTYA M, et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene [J]. *Small*, 2010, 6(7): 864 – 871.
- [25] CHOI W, LAHIRI I, SEELABOYINA R, et al. Synthesis of graphene and its applications; a review[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, 35(1): 52 – 71.

(编辑: 石 瑛)