

# 氧化石墨烯掺杂量与 pH 值对石墨烯气凝胶储能性能的影响

郭志成<sup>1,2)</sup>, 辛 青<sup>1,2)</sup>✉, 臧 月<sup>1,2)</sup>, 林 君<sup>1,2)</sup>

1) 杭州电子科技大学电子信息学院, 杭州 310018 2) 浙江省装备电子研究重点实验室, 杭州 310018

✉通信作者, E-mail: [xinqing@hdu.edu.cn](mailto:xinqing@hdu.edu.cn)

**摘 要** 采用溶胶凝胶法制备石墨烯气凝胶(GA), 并研究了前驱液中的 pH 值与氧化石墨烯(GO)的质量分数对 GA 材料储能性能的影响。使用 X 射线粉末衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、氮气吸脱附分析、扫描电子显微镜(SEM)对样品微观结构与形貌进行表征。用循环伏安(CV)、恒流充放电(CP)、电化学交流阻抗(EIS)测试了样品的电化学性能。结果表明, 前驱液中的 pH 值及 GO 质量分数的不同会影响 GA 中团簇颗粒的大小和数量, 进一步影响 GA 三维结构。在 pH 值为 6.3、GO 的质量分数为 1% 时, 制得的 GA 比表面积最大为  $530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下比电容高达  $364 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外, 将该材料制成对称超级电容器具有高的库伦效率, 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下进行 CP 测试, 得到电容器的比电容为  $98 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 循环 800 次后其循环稳定性为初始比电容值的 95.9%。

**关键词** 氧化石墨烯; 石墨烯气凝胶; pH 值; 超级电容器; 电化学性能

**分类号** TB34

## Effects of graphene oxide doping content and pH on energy storage performance of graphene aerogel

GUO Zhi-cheng<sup>1,2)</sup>, XIN Qing<sup>1,2)</sup>✉, ZANG Yue<sup>1,2)</sup>, LIN Jun<sup>1,2)</sup>

1) College of Electronic Information, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China

2) Equipment Electronics Research Laboratory of Zhejiang, Hangzhou 310018, China

✉ Corresponding author, E-mail: [xinqing@hdu.edu.cn](mailto:xinqing@hdu.edu.cn)

**ABSTRACT** The preparation of graphene aerogel (GA) by the sol-gel method has wide application prospects. In this study, the sol-gel method was used to prepare GA composites using resorcinol (R), formaldehyde (F), and graphene oxide (GO) as precursor materials and sodium carbonate (C) as the catalyst. The effects of the pH value and GO in the precursor solution on the energy storage performance of GA materials were studied. The microstructure and morphology of the samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nitrogen desorption analysis, and scanning electron microscopy (SEM). Cyclic voltammetry (CV), constant current charge-discharge (CP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to measure the electrochemical properties of the samples in  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte. The results show that different pH values and GO affect the size and number of cluster particles in GA and the three-dimensional structure of GA. When the pH value was 6.3 and the mass fraction of GO was 1% in the precursor solution, the obtained GA sample exhibited superior surface properties and electrochemical performance. At a current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , the specific surface area of the GA was  $530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , and the specific capacitance was  $364 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ . If the current density was increased to  $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , the specific capacitance still reached  $229 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , indicating that the GA sample had better

收稿日期: 2020-01-07

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(LY17B060012, LQ17F050002); 浙江省装备电子研究重点实验室资助项目(2019E10009)

multiplier performance. After 800 cycles at a current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , the specific capacitance retention rate was 76%. In addition, the GA sample was utilized as a symmetrical supercapacitor with high coulomb efficiency. The specific capacitance of the capacitor remained at  $98 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  in a constant current charge-discharge test at a current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ . After 800 cycles, a specific capacitance retention rate of 95.9% was maintained by the symmetrical supercapacitor. This study provides a method for improving the electrochemical properties of GA to realize supercapacitors with better performance.

**KEY WORDS** graphene oxide; graphene aerogel; pH; supercapacitor; electrochemical performance

炭功能材料作为双电层电容器的主要电极材料,是近年来的研究热点,其中炭气凝胶(CA)与石墨烯具有优异的物理与化学性能<sup>[1-3]</sup>,引起了广泛的关注. CA基本上以中孔为主<sup>[4]</sup>,微孔含量低,比表面积和比电容也较低,限制了其在超级电容器中的应用. 石墨烯<sup>[5]</sup>具有二维蜂窝状晶体结构,其内部原子之间以C—C键相互连接,这些强共价键使得石墨烯在光学、电学、力学以及结构等方面拥有着很多独特的性质<sup>[6-8]</sup>,如优异的导电率、高理论表面积、高理论比电容. 这些优异的性能使石墨烯作为超级电容电极活性材料得到了广泛的关注<sup>[9]</sup>.

但是二维的石墨烯纳米片会发生比较严重的团聚和堆叠现象,这导致石墨烯的比表面积大大减小<sup>[10-11]</sup>. 为了解决石墨烯的团聚问题,科研人员开始关注新型的三维(3D)石墨烯材料,3D石墨烯不仅延续了石墨烯优良的性能,同时其三维多孔结构可以有效地阻止石墨烯的团聚现象,使得材料与电解质的有效接触面积变大,表现出更优异的电化学性能<sup>[12-14]</sup>. 其中石墨烯气凝胶(GA)具有密度低、比表面积较大、电导率高,并且有大孔体积与优异的热稳定性及结构可控性等特点,使得其在储能、催化、吸附等很多领域具有广阔的应用前景<sup>[15-17]</sup>. 在超级电容器方面,经常用GA作为基底制备电极来提高超级电容器的电化学性能<sup>[18-20]</sup>. 比如Chu等<sup>[18]</sup>基于GA制备的锰/二硫化锡/石墨烯气凝胶电极材料在扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时比电容高达 $523 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ; Ates等<sup>[19]</sup>以GA为基底,制备银/石墨烯凝胶/聚苯胺的超级电容器电极,在 $4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下比电容高达 $612 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,并且该电极有着优异的机械性与循环稳定性.

溶胶凝胶法是制备GA的一种经济且简便的方法<sup>[1, 21]</sup>, Balázs等<sup>[22]</sup>用溶胶凝胶制得的GA比表面积为 $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,比电容为 $103 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ; Ates等<sup>[19]</sup>用溶胶凝胶法制备的GA比电容为 $93.16 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ; Yang等<sup>[20]</sup>用溶胶凝胶法制备的GA比电容为 $214 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ . 可见同样方法制备出GA的比电容相差比较大,这是因为GA的电化学性能会受到前驱液的pH值<sup>[23-24]</sup>、

溶剂种类<sup>[25]</sup>、反应物浓度<sup>[26-27]</sup>、催化剂种类<sup>[28]</sup>和干燥情况<sup>[29]</sup>等影响. 可以通过改变这些影响因素从而优化GA电化学性质. 鉴于此,本研究以间苯二酚(R)、甲醛(F)和氧化石墨烯(GO)为前驱原料,碳酸钠为催化剂(C),用不同浓度的GO水溶液改变GO质量分数(氧化石墨烯质量占总前驱液质量的百分数),并用NaOH调配前驱液的pH值. 通过溶胶凝胶法制备GA,研究前驱体溶液中的pH值和GO质量分数对GA表面形态与电化学性质的影响,以期得到高比电容的超级电容器的电极材料;同时用GA组装成对称性超级电容器,来研究GA作为电极材料的循环使用寿命.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

间苯二酚(R)、甲醛(F)、无水碳酸钠(C)、氢氧化钠、无水硫酸钠、乙醇(无水)、丙酮等均为分析纯; GO水溶液(苏州碳丰科技); Nafion®全氟化树脂溶液(低脂醇和水的质量分数为5%, Sigma-Aldrich); 实验用水均为超纯水(电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ); 真空干燥箱(巩义瑞力仪器设备有限公司); 单温区管式炉(合肥科晶材料技术有限公司); 电化学工作站CHI600E(上海辰华仪器有限公司).

### 1.2 GA制备

在不同浓度的GO中加入R、F与C并超声搅拌至完全溶解,其中R与F摩尔比为1:2, R与C摩尔比为500:1. 调整前驱物GO的量,使得GO的质量分数分别为0、0.4%和1%;并用NaOH调节前驱混合液pH值,使得pH值分别为4、6.3和8. 将配置好的前驱液放置真空干燥箱中在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下保持1 d,在 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持1 d,在 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持5 d. 此时前驱混合液已经成为水凝胶状态,将其取出后置于丙酮溶液中2 d. 取出后,在氮气的气氛下用 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温炭化1 h. 冷却至室温后,研磨、过200目筛,即得5个样品,分别记为GA-1-4、GA-0-6.3、GA-0.4-6.3、GA-1-6.3、GA-1-8,第一个数字代表GO的质量分数,第二个数字代表pH值. 其中

样品 GA-0-6.3 中 GO 的含量为 0, 是炭凝胶材料 (CA).

### 1.3 样品性能的特征

采用德国布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物象与结构分析, 测试电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 辐射源为铜靶 K $\alpha$  射线 (波长  $\lambda=0.15418$  nm), 测试速度为  $0.1 \text{ s}\cdot\text{step}^{-1}$ , 步长为  $0.02^\circ$ , 扫描范围为  $5^\circ \sim 90^\circ$ . 用美国赛默飞世尔科技公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品表面元素的价态、含量进行分析, 激发源为单色 Al K $\alpha$  射线. 用美国 FEI 公司热场发射 QUANTA Q400 扫描电镜观察样品的表面形貌, 采用美国 Quantachrome Instruments Quadrasorb EVO 分析仪, 以 N $_2$  为吸附介质, 并据此计算其表面积.

将 5 种样品分别与 Nafion<sup>®</sup>全氟化树脂溶液和乙醇按质量比 1 : 90 : 160 混合均匀后, 滴加适量的混合液在玻碳电极表面, 室温中静置 12 h 制得工作电极. 采用三电极体系和 CHI660E 型电化学工作站, 甘汞电极为参比电极, 铂片为对电极. 在  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Na $_2$ SO $_4$  电解液中测定样品的 CV、CP 和 EIS 曲线. CV 法与 CP 法分别对应的比电容计算公式如下:

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i dV}{2m\nu(V_2 - V_1)} \quad (1)$$

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

其中,  $C$  是电极材料的比电容,  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $m$  为玻碳电极上材料的质量,  $\text{g}$ ;  $\nu$  为扫描速率,  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $V_1$  与  $V_2$  是循环伏安法测试时设置的电压范围,  $\text{V}$ ;  $i$  是循环伏安法测试时设置的电流,  $\text{A}$ ;  $I$  为电流,  $\text{A}$ ;  $I/m$  是电流与质量的比,  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $\Delta t$  是单次放电时间,  $\text{s}$ ;  $\Delta V$  是放电电压差,  $\text{V}$ .

### 1.4 对称性超级电容器制备与测试

为了研究基于 GA 制备的超级电容器的电化学性质, 用样品 GA-1-6.3 组装对称性超级电容器. 将样品与 Nafion<sup>®</sup>全氟化树脂溶液、乙醇按质量比 1 : 90 : 160 混合均匀后, 滴加适量的混合液在两个玻碳电极表面, 室温中静置 12 h 制得两个电极. 这两个电极一正一负, 与  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Na $_2$ SO $_4$  电解液组成对称性超级电容器.

采用双电极电极体系和 CHI660E 型电化学工作站, 测试对称性超级电容器恒电流充放电特性, 以及循环使用寿命, 并用以下公式分别计算电容器的比电容、库伦效率、能量密度与功率密度.

$$C_{\text{cell}} = \frac{I\Delta t}{m_{\text{cell}}\Delta V} \quad (3)$$

$$\text{CE} = \frac{t_1}{t_2} \quad (4)$$

$$E = \frac{0.5C_{\text{cell}}\Delta V^2}{3.6} \quad (5)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t} \quad (6)$$

其中,  $C_{\text{cell}}$  表示器件质量比电容,  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $m_{\text{cell}}$  为两电极上材料的总质量,  $\text{g}$ ;  $I/m_{\text{cell}}$  是电流与器件中活性物质总质量的比,  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ ; CE 是库伦效率,  $t_1$  与  $t_2$  分别是单次恒电流充放电的充电时间与放电时间,  $\text{s}$ ;  $E$  为能量密度,  $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $P$  是功率密度,  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

## 2 结果和讨论

### 2.1 材料的结构与分析

图 1 给出了 5 组样品的 N $_2$  吸脱附等温线. 样品 GA-1-4、GA-1-6.3、GA-0.4-6.3 的 N $_2$  吸脱附等温线同时呈现 I 型和 IV 型, 表明这 3 组样品同时具有微孔和介孔, 且吸附滞后环很大, 这与小尺寸中孔的存在有关<sup>[23]</sup>, 样品 GA-1-6.3 微孔含量高, 微孔孔径更小, 微孔数量也多. 样品 GA-0-6.3 的 N $_2$  吸脱附等温线呈 IV 型, 材料以中孔为主. 样品 GA-1-8 的 N $_2$  吸脱附等温线呈 I 型, 当采用 N $_2$  吸附时, 其吸附量较小, 这是因为在碱性环境下, 经高温炭化后引起孔壁坍塌造成的<sup>[23]</sup>. 表 1 是样品的比表面积测试结果, 从表中可见在 pH 值为 6.3 时, 随着 GO 质量分数增大比表面积随之增大, 当 GO 的质量分数为 1% 时, GA 比表面积最大为  $530 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . 在 GO 质量分数为 1%, pH 值在 4 与 8 时, GA 的比表面积分别减小到  $231 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  和  $203 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

图 2 是样品的 SEM 的图片, 其中图 2(a)、(d)、(e) 是 GO 质量分数为 1% 时, 不同 pH 值的样品 SEM 照片. 图中明显看出样品 GA-1-6.3 是多孔的层状结构, 褶皱也多为薄纱状, 这种结构具有更高的比表面积<sup>[30]</sup> (如表 1 所示), 有利于容纳更多的电子, 也可促进电子在边缘薄层的流动, 使得材料本身的电化学性能得以提升. 样品 GA-1-4 的团簇数量较多, 且团簇颗粒直径也比样品 GA-1-6.3 要大很多. 样品 GA-1-8 中团簇的尺寸进一步增大, 结构也就发生巨变, 比表面积急剧减小. 这是因为在用溶胶凝胶法合成 GA 时, RF 会在溶剂存在下发生聚合反应<sup>[1]</sup>. 聚合反应主要是用氢萃取溶剂生成 R 阴离子, R 阴离子与 F 的加成反应要比 R 更加剧烈, 在加成反应中 R 阴离子加入 F 的活性位点, 也是团簇形成的起始位置, 所以加成反应后, F 加入 R 阴离子形成羟甲基衍生物<sup>[31-32]</sup>. 这种

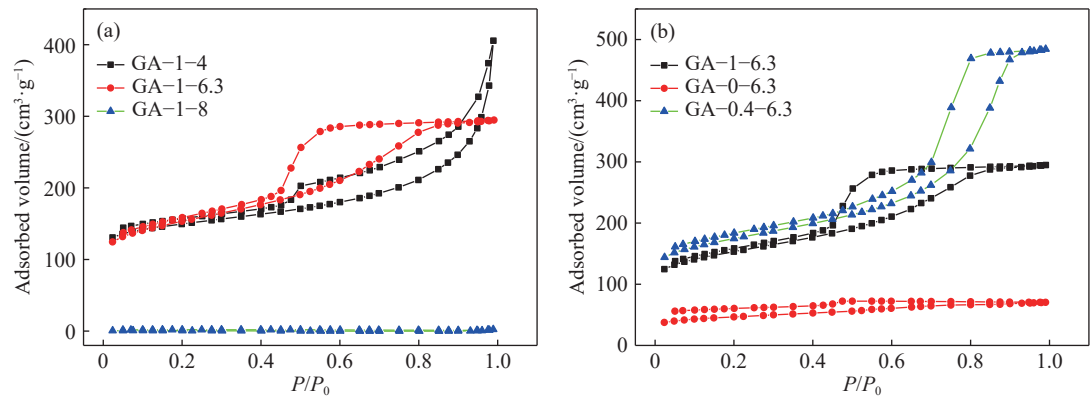


图 1 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线  
Fig.1 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of samples

表 1 五组样品的比表面积

Table 1 Specific surface areas of the samples

| Sample     | Mass fraction of GO/% | pH  | BET/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) |
|------------|-----------------------|-----|----------------------------------------|
| GA-1-4     | 1                     | 4   | 231                                    |
| GA-0-6.3   | 0                     | 6.3 | 115                                    |
| GA-0.4-6.3 | 0.4                   | 6.3 | 370                                    |
| GA-1-6.3   | 1                     | 6.3 | 530                                    |
| GA-1-8     | 1                     | 8   | 203                                    |

羟甲基衍生物再通过亚甲基和乙醚键相互连接, 形成三维的相互连接的聚合物簇, 再经高温炭化最终形成 GA<sup>[23]</sup>, 而 pH 值是决定前驱液中 R 阴离子浓度的关键因素<sup>[30]</sup>. 在前驱液 pH 值由 4 升到 6.3 时, 随着 pH 值的升高, 甲醛更容易加入 R 离子中, 能更好地促进三维骨架的形成, 此时 GA 材料

内部的团簇直径会越来越小, 数目也越来越多, 比表面积随之增大(如表 1 所示). 当 pH 值为 8 时, 前驱液中 R 与 F 聚合会形成发育不良的介孔<sup>[23, 32]</sup>, 此时材料难以互相联接形成多孔网状结构.

图 2(b)、(c)、(d)是 pH 值为 6.3 的情况下, 不同 GO 质量分数的 SEM 照片. 图中明显看出随着 GO 质量分数的增加团簇颗粒的直径明显减小, 表面也逐渐光滑. 样品 GA-0-6.3 明显比样品 GA-1-6.3 的团簇直径大, 内部堆叠明显. 样品 GA-1-6.3 中颗粒比样品 GA-0.4-6.3 更加圆滑, 更加紧密, 且轻微褶皱, 厚度也较均匀. 这种紧密接触的结构可减小 GA 中电荷的传输距离, 使得内阻降低<sup>[28]</sup>, 增强电极材料与电解质的接触, 提高比电容. 随着 GO 质量分数的增加气凝胶结构发生了变化, 使样品材料变得光滑多孔, 同时由表 1 更

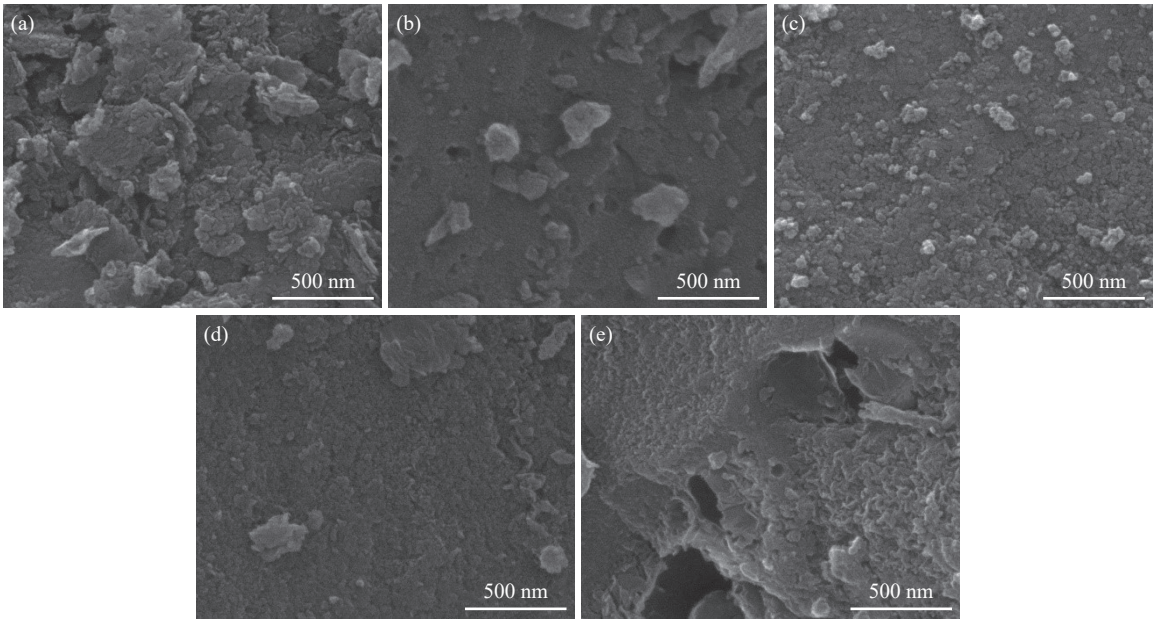


图 2 样品的 SEM 图. (a) GA-1-4; (b) GA-0-6.3; (c) GA-0.4-6.3; (d) GA-1-6.3; (e) GA-1-8  
Fig.2 SEM images of samples: (a) GA-1-4; (b) GA-0-6.3; (c) GA-0.4-6.3; (d) GA-1-6.3; (e) GA-1-8

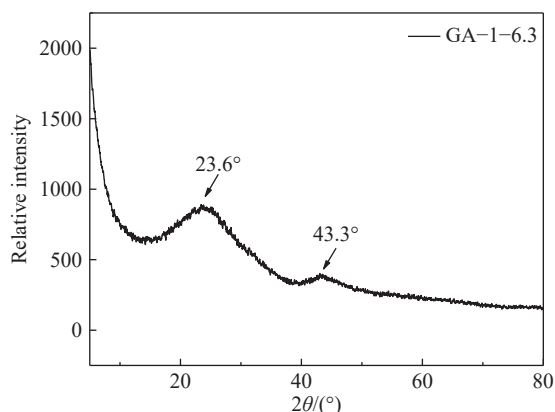


图3 样品 GA-1-6.3 的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of GA-1-6.3

加明显看出样品 GA-0-6.3、GA-0.4-6.3、GA-1-6.3 的比表面积也是逐渐增大。由于前驱液中 GO 表面存在较多的  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  等官能团, 在前驱液 pH 值为 6.3 时, GO 质量分数由低到高变化,  $-\text{COOH}$  基团的离子化数量会增多, 增加了 GO 表面的自由电荷, 使得 GO 之间的静电排斥力变大, 进而使前驱液中 GO 分散更加均匀<sup>[21]</sup>。GO 的均匀分散, 有利于石墨烯片在高温炭化时交联形成三维网络结构, 而石墨烯三维网络结构可以为 RF 提供聚合的场所, 并且 GO 质量分数越大, 提供给 RF 聚合的场所越多, 有效防止 RF 团簇颗粒相互堆叠<sup>[33]</sup>, 此时样品比表面积也就增大。

样品 GA-1-6.3 有着优异的比表面积与比电容, 为了研究该样品的晶型和结构信息, 图 3 给出了样品 GA-1-6.3 的 XRD 图谱。XRD 图谱显示了在  $2\theta$  为  $23.6^\circ$  和  $43.3^\circ$  处出现衍射峰, 对应石墨的 (002) 和 (100) 晶面<sup>[21]</sup>, 这表明 GA 是部分石墨化的碳颗粒。根据布拉格公式  $2d\sin\theta=\lambda$  计算得到, 其平均层间距  $d_{002}$  为 0.377 nm, 比石墨的平均层间距

0.355 nm 稍大, 表明了石墨烯结构在热解后得以适当的恢复<sup>[33]</sup>。谱图中只有两个主要衍射峰且没有出现杂相的衍射峰, 表明样品是典型的无定形碳结构<sup>[33]</sup>。

图 4 给出了样品 GA-1-6.3 的 XPS 表征图谱。如图 4(a) 所示, 5 个明显特征峰出现在结合能为 167、285、402、532 和 1074 eV 处, 分别对应 S 2p、C 1s、N 1s、O 1s、Na 1s 的特征, 样品中主要是以 C 与 O 为主, N 可能是高温炭化时氮元素掺杂导致的, Na 与 S 是在前驱混合液中加入的。图 4(b) 中, 通过 C—C (结合能为 284.8 eV)、C—O (结合能为 286.5 eV)、O—C=O (结合能为 288.6 eV) 3 个拟合峰对样品中 C 1s 进行拟合分峰处理<sup>[16, 33]</sup>, 可以看出大部分都是无氧环的 C (结合能为 284.8 eV), 这意味着只有少量的含氧官能团留在样品表面。

图 5 是样品 GA-1-6.3 制备过程的宏观照片。图 5(a) 是样品的前驱混合液照片, 前驱混合液在试管中, 半密封保存; 图 5(b) 是前驱溶液经 8 d 保温处理后形成的水凝胶照片; 图 5(c) 是水凝胶高温炭化后形成的石墨烯气凝胶照片, 为柱状, 质地较为轻脆, 密度大约是  $0.423 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

## 2.2 材料的电化学储能性能分析

为了进一步分析前驱液中的 pH 值和 GO 质量分数对制备材料的储能性能的影响, 通过三电极体系的 CV、CP 和 EIS 法对 5 组材料的电化学性能进行分析。图 6(a)、(b) 是 5 组材料在  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫描速率下、电压区间为  $0 \sim 0.6 \text{ V}$  的 CV 曲线。5 组材料 CV 曲线呈准矩形, 显示出良好的速率性能。但是其电流响应非常小, 表明这种电容特性应该属于双电层电容。由公式 (1) 计算 5 组样品的比电容分别为 83、90、250、310 和  $25 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , 可以看出 pH 值与 GO 质量分数对材料的电化学性质有着直

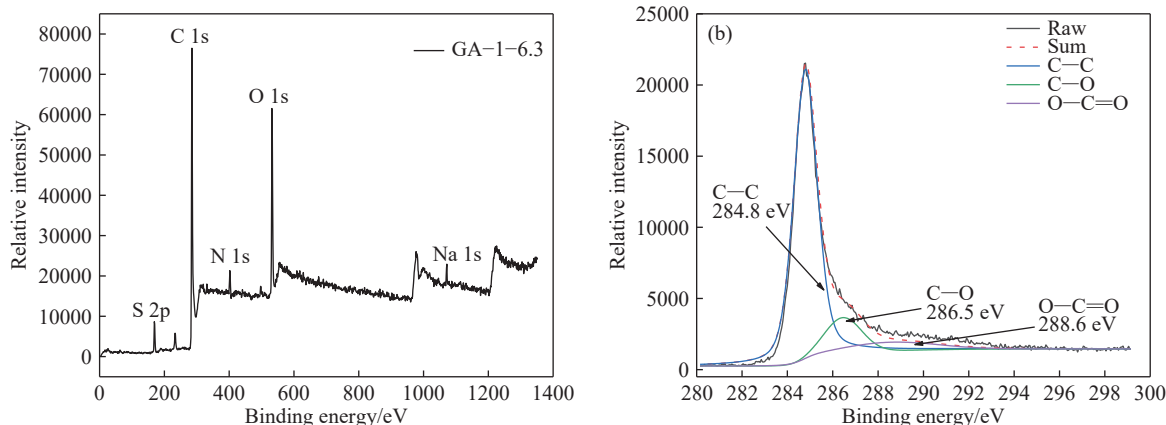


图4 GA 的 XPS 图。(a) 样品 GA-1-6.3 的 XPS 图谱; (b) 样品 GA-1-6.3 的高分辨率 C 1s XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of GA: (a) XPS spectra of GA-1-6.3; (b) high-resolution spectra of C 1s of GA-1-6.3

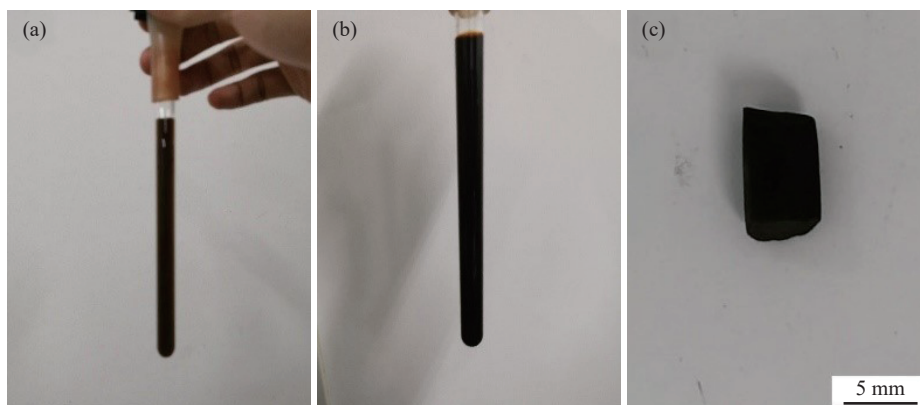


图 5 GA 制备过程图。(a)前驱混合液照片;(b)水凝胶照片;(c)高温炭化后照片

Fig.5 Preparation process photos of GA: (a) precursor mixture; (b) hydrogel; (c) hydrogel after carbonization at high temperature

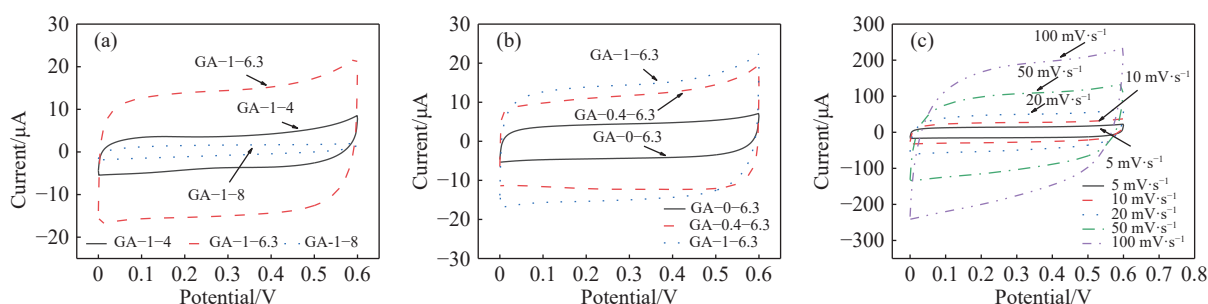


图 6 GA 的 CV 曲线图。(a), (b)  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率下样品的 CV 曲线图;(c)不同扫描速率下样品 GA-1-6.3 的 CV 曲线图

Fig.6 CV curves of GA: (a), (b) CV curves of sample at scanning rate of  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (c) CV curves of GA-1-6.3 at different scanning rates

接影响。

双电层电容在充放电过程中电荷存储是一个物理吸附的过程,电极材料不涉及化学反应和相变等不可逆的变化,电荷也主要吸附在双电层电容的电极材料表面。因此双电层电容的电极材料比电容大小在一定程度上与其比表面积大小有关。GO 质量分数为 1%, pH 值由 4 升到 6.3 时,促进了前驱液中甲醛与 R 阴离子三维骨架的形成<sup>[31-32]</sup>,此时 GA 材料内部的团簇直径会减小,团簇数目增多,比表面积随之增大,材料表面吸附电荷数量将会增多,比电容也会增大;在 pH 值为 8 时,比表面积为  $203 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,但是材料有很多发育不良的介孔,结构被严重破坏,难以形成多孔网状结构<sup>[23, 32]</sup>,所以材料表面吸附电荷数量大大减小,此时比电容急剧减小。pH 值为 6.3 时,随着 GO 质量分数增大,前驱液中 GO 表面的自由电荷越来越多,使得 GO 也分散的更加均匀。GO 的均匀分散,有利于形成石墨烯三维网络结构,而石墨烯三维网络结构可以为 RF 提供聚合的场所。所以 GO 质量分数越大,提供的给 RF 聚合的场所越多,有效防止 RF 团簇颗粒相互堆叠<sup>[33]</sup>,此时样品比表面积也就越大,材料表面吸附电荷数量将会增多,比电容也就随之增加。所以 pH 值影响着 GA 的三维多孔网

状结构,直接关系到比电容大小;同时,在 pH 值为 6.3 的情况下,材料有着良好的三维多孔网状结构,此时 GO 质量分数越高比电容越大。

图 6(c)是样品 GA-1-6.3 在不同扫描速率下的 CV 曲线,扫描速率为  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时比电容为  $310 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着电压扫描速率的增大, CV 曲线无明显变形。即使扫描速率增加到  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , CV 曲线仍能基本保持准矩形,比电容为  $177 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,这表明样品 GA-1-6.3 具有优异的电容性能。

图 7(a)、(b)是 5 组材料在电压窗口  $0 \sim 0.6 \text{ V}$ ,  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的 CP 曲线图。CP 曲线近似三角形状且较对称,尤其是样品 GA-0.4-6.3 与样品 GA-1-6.3,其 CP 图明显对称,具有很好的可逆性。由公式(2)得到样品 GA-1-6.3 的比电容最大为  $364 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,这与 CV 曲线吻合。图 7(c)的附图是样品 GA-1-6.3 在不同电流密度下的 CP 曲线,电流密度增加到  $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时,其比电容仍可达到  $229 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,是电流密度为  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时比电容值的 63%,表明样品 GA-1-6.3 具有较好的倍率性能。在图 7(c)中,样品 GA-1-6.3 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下经 800 次循环后<sup>[33]</sup>,其比电容保持率为 76%,电容损失率较大。这可能是因为循环测试中,部分样品从玻碳电极表面脱落导致的。

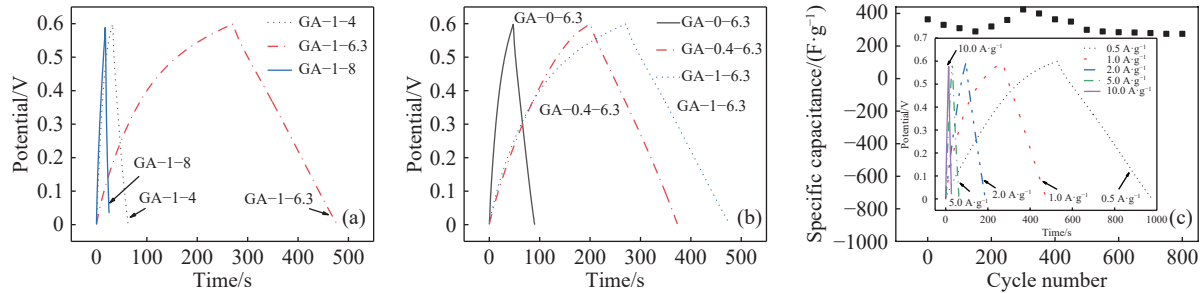


图 7 GA 的 CP 曲线图. (a), (b)  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下五组样品的 CP 曲线图; (c) 样品 GA-1-6.3 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的循环寿命曲线图(插图为不同电流密度下样品 GA-1-6.3 的 CP 曲线图)

Fig.7 CP curves of GA: (a), (b) CP curves of sample at  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  current density; (c) cycle life curve of GA-1-6.3 at a current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  (inset: CP curves of GA-1-6.3 at different current densities)

图 8(a)、(b)是 5 组样品在振幅为 5 mV、频率范围为 0.01 ~ 1000000 Hz 下的循环充放电后的 EIS 图谱. 图 8(c)为阻抗谱的等效电路图, 其中包含等效串联电阻  $R_s$ 、电荷转移电阻  $R_{ct}$ 、Warburg 阻抗  $Z_w$ 、双电层电容元件  $C_d$ . 理想的 EIS 曲线在高频区近似半圆、在低频区是一条笔直的斜线, 其中高频区半圆直径反映了  $R_{ct}$  大小, 高频区起始点与实轴的交点为  $R_s$ ; 低频区直线的斜率与电解液离子在样品中扩散所受到的阻抗  $Z_w$  有关, 斜率越大,  $Z_w$  越小. 图 8(a)中, pH 值在 6.3 时, 随着 GO 质量分数增大, 高频区的半圆直径会减小, 且低频

区的斜线斜率随之增大. 所以样品 GA-1-6.3 电荷转移电阻最小, 电子传输能力最强; 并且离子扩散阻抗也最小, 电容特性最好. 图 8(b)中, 样品 GA-1-6.3 电荷转移电阻最大, 这是因为样品 GA-1-8、GA-1-4 三维结构被破坏, 出现不同程度的结构堆叠, 但在低频区样品 GA-1-6.3 的离子扩散阻抗最小, 且比电容最高, 电容特性还是最好的.

2.3 对称性超级电容器的储能性能分析

基于样品 GA-1-6.3 优异的电化学性能, 用其组装对称性超级电容器来研究该电容器储能性质. 图 9(a)中超级电容器的 CP 曲线呈现等腰三

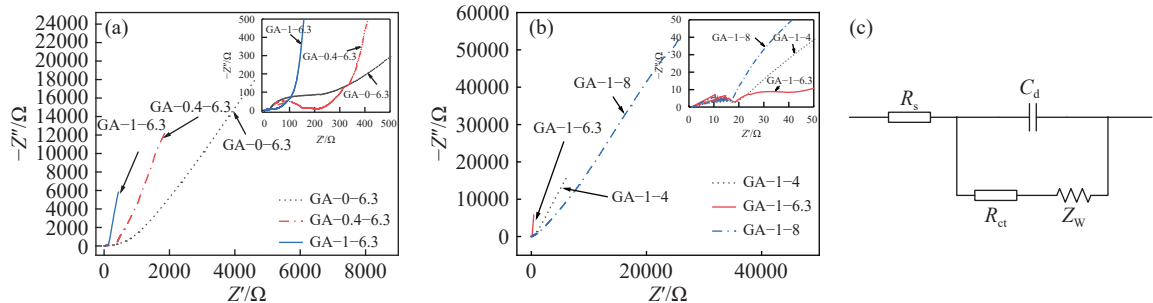


图 8 GA 的 EIS 图及其等效电路图. (a)(b)样品的 EIS 曲线图; (c)电化学阻抗谱的等效电路

Fig.8 Nyquist plots and equivalent circuit of GA: (a), (b) Nyquist plots of samples; (c) the equivalent circuit for the electrochemical impedance spectra

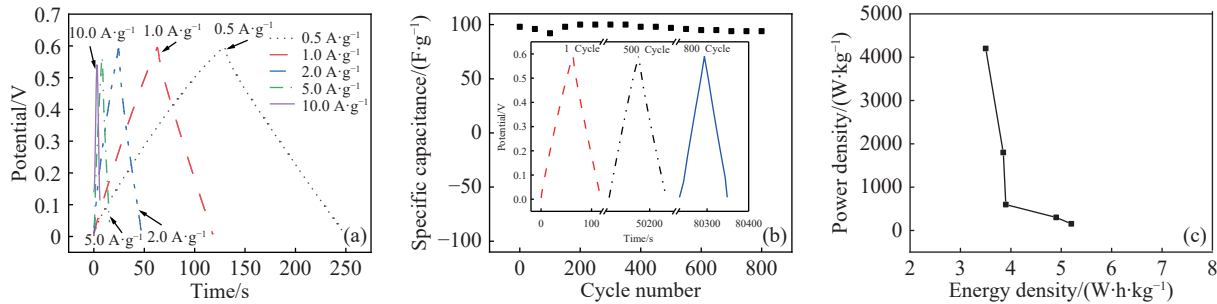


图 9 超级电容器的 CP 图以及其 Ragone 图. (a)不同电流密度下超级电容器的 CP 曲线图; (b)在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下超级电容器的循环寿命曲线图(插图为超级电容器在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下第 1 次、第 500 次、第 800 次的 CP 曲线图); (c)能量密度与功率密度的曲线

Fig.9 CP curves and Ragone plot of the supercapacitors: (a) CP curves of the supercapacitors at different current densities; (b) cycle life curves of the supercapacitors at a current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  (inset: CP curves of the first, 500th, and 800th cycles of the super capacitors at  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  current density); (c) curve of energy density vs power density

角形, 表明该对称性超级电容器有着较好的电化学储能特性, 并且该电容器是通过双电层电容存储能量。图 9(b) 中电流密度为  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时, 首次充放电时电容器的比电容为  $98 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 此时该电容器的库伦效率为 95.5%, 经 800 次循环后比电容为  $94 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 电容保持率为 95.9%, 库伦效率仍有 91.7%, 说明所制备的对称性超级电容器有着优异的超级电容器性能并具有较好的库伦效率。由公式(5)和(6)得到电容器的能量密度与功率密度, 再进一步得到电容器的 Ragone 图(功率密度与对应能量密度的对数关系图), 如图 9(c) 所示。电容器的最大能量密度为  $5.2 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 对应的功率密度为  $151.0 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 当功率密度增大到  $4200.0 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 其能量密度保持到  $3.5 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 得到高达 67.3% 的能量密度保持率。优于以前所报道的类似对称电容器, 即石墨烯/石墨烯<sup>[34]</sup>(在功率密度为  $4560 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 能量密度为  $2.8 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和石墨烯凝胶/石墨烯凝胶<sup>[19]</sup>(在功率密度为  $460 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 能量密度为  $1.3 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 显示出了样品 GA-1-6.3 是高功率超级电容器的理想电极材料。

### 3 结论

(1) 采用溶胶凝胶法制备 GA, 通过  $\text{N}_2$  吸脱附分析、SEM 进行表征, 得出前驱液的 pH 值和 GO 质量分数是影响 GA 微观结构与比表面积的重要因素, 其中样品 GA-1-6.3 的比表面积最高为  $530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 使用 XRD、XPS 进一步分析样品 GA-1-6.3 结构信息与元素组成, 表明样品 GA-1-6.3 是典型的无定形碳结构。通过 CV、CP、EIS 进行测试, 分析出前驱液的 pH 值和 GO 质量分数对 GA 的比电容有着直接的影响, 其中样品 GA-1-6.3 的比电容最高, 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下达到  $364 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 将样品 GA-1-6.3 制成对称性超级电容器, 比电容可达到  $98 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 800 次循环充放电后电容器电容保持率为 95.9%, 并且具有较好的库伦效率与能量密度保持率, 表明该材料在超级电容器上具有良好的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] Pekala R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci*, 1989, 24(9): 3221
- [2] Liu N, Zhang S T, Fu R W, et al. Carbon aerogel spheres prepared via alcohol supercritical drying. *Carbon*, 2006, 44(12): 2430
- [3] Xie T P, Zhang L, Wang Y, et al. Graphene-based supercapacitors as flexible wearable sensor for monitoring pulse-beat. *Ceram Int*, 2019, 45(2): 2516
- [4] Chandrasekaran S, Campbell P G, Baumann T F, et al. Carbon aerogel evolution: allotrope, graphene-inspired, and 3D-printed aerogels. *J Mater Res*, 2017, 32(22): 4166
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306(5696): 666
- [6] Liu P P, Liu S Q, Gao H Y, et al. Preparation and properties of hydroxyapatite aerogel composite phase change materials. *Chin J Eng*, 2020, 42(1): 120  
(刘盼盼, 刘斯奇, 高鸿毅, 等. 羟基磷灰石气凝胶复合相变材料的制备及其性能. 工程科学学报, 2020, 42(1): 120)
- [7] Wang Y X, Myers M, Staser J A. Electrochemical UV sensor using carbon quantum dot/graphene semiconductor. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(4): H3001
- [8] Shui L, Zhang K, Yu H. Effect of graphene content on the microstructure and mechanical properties of graphene-reinforced Al-15Si-4Cu-Mg matrix composites. *Chin J Eng*, 2019, 41(9): 1162  
(水利, 张凯, 于宏. 石墨烯含量对石墨烯/Al-15Si-4Cu-Mg复合材料微观组织和力学性能的影响. 工程科学学报, 2019, 41(9): 1162)
- [9] Méndez-Morales T, Ganfoud N, Li Z J, et al. Performance of microporous carbon electrodes for supercapacitors: comparing graphene with disordered materials. *Energy Storage Mater*, 2019, 17: 88
- [10] Fu R R, Luo M, Ma Y H, et al. Preparation and supercapacitance of  $\text{Ni}_3(\text{HCOO})_6$ /reduced graphene oxide electrode materials. *Chem J Chin Univ*, 2016, 37(8): 1485  
(付蓉蓉, 罗民, 马永华, 等.  $\text{Ni}_3(\text{HCOO})_6$ /还原氧化石墨烯复合电极材料的制备及电容性能. 高等学校化学学报, 2016, 37(8): 1485)
- [11] Zou Z H, Zhou W J, Zhang Y H, et al. High-performance flexible all-solid-state supercapacitor constructed by free-standing cellulose/reduced graphene oxide/silver nanoparticles composite film. *Chem Eng J*, 2019, 357: 45
- [12] Wu X F, Zhang J, Zhuang Y F, et al. Template-free preparation of a few-layer graphene nanomesh via a one-step hydrothermal process. *J Mater Sci*, 2015, 50(3): 1317
- [13] Zhang J J, Zhao X L, Li M X, et al. High-quality and low-cost three-dimensional graphene from graphite flakes via carbocation-induced interlayer oxygen release. *Nanoscale*, 2018, 10(37): 17638
- [14] Gao X. *Fabrication and Electrochemical Properties of the Graphene Based Composites as Supercapacitor Electrode Materials* [Dissertation]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2019  
(高鑫. 石墨烯基超级电容器电极材料的制备及电化学性能[学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2019)
- [15] Xu X, Zhang Q Q, Yu Y K, et al. Naturally dried graphene

- aerogels with superelasticity and tunable Poisson's ratio. *Adv Mater*, 2016, 28(41): 9223
- [16] González M, Baselga J, Pozuelo J. Modulating the electromagnetic shielding mechanisms by thermal treatment of high porosity graphene aerogels. *Carbon*, 2019, 147: 27
- [17] Xue Q, Ding Y, Xue Y Y, et al. 3D nitrogen-doped graphene aerogels as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Carbon*, 2018, 139: 137
- [18] Chu H, Zhang F F, Pei L Y, et al. Ni, Co and Mn doped SnS<sub>2</sub>-graphene aerogels for supercapacitors. *J Alloys Compd*, 2018, 767: 583
- [19] Ates M, Caliskan S, Ozten E. Preparation of rGO/Ag/PEDOT nanocomposites for supercapacitors. *Mater Technol*, 2018, 33(14): 872
- [20] Yang Y, Xi Y L, Li J Z, et al. Flexible supercapacitors based on polyaniline arrays coated graphene aerogel electrodes. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12: 394
- [21] Liu L, Tian G Y, Ma R, et al. Preparation and electrosorption performance of graphene Xerogel. *ECS Solid State Lett*, 2015, 4(6): M9
- [22] Nagy B, Bakos I, Bertoti I, et al. Synergism of nitrogen and reduced graphene in the electrocatalytic behavior of resorcinol - Formaldehyde based carbon aerogels. *Carbon*, 2018, 139: 872
- [23] Rey-Raap N, Arenillas A, Menendez J A. A visual validation of the combined effect of pH and dilution on the porosity of carbon xerogels. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 223: 89
- [24] Garcia-Bordeje E, Victor-Roman S, Sanahuja-Parejo O, et al. Control of the microstructure and surface chemistry of graphene aerogels via pH and time manipulation by a hydrothermal method. *Nanoscale*, 2018, 10(7): 3526
- [25] Horikawa T, Hayashi J, Muroyama K. Controllability of pore characteristics of resorcinol -formaldehyde carbon aerogel. *Carbon*, 2004, 42(8-9): 1625
- [26] Feng Y N, Wang J, Ge L, et al. Pore size controllable preparation for low density porous nano-carbon. *J Nanosci Nanotechnol*, 2013, 13(10): 7012
- [27] Rey-Raap N, Menendez J A, Arenillas A. Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels. *Carbon*, 2014, 78: 490
- [28] Elkhataat A M, Al-Muhtaseb S A. Advances in tailoring resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv Mater*, 2011, 23(26): 2887
- [29] Gallegos-Suarez E, Perez-Cadenas A F, Maldonado-Hodar F J, et al. On the micro- and mesoporosity of carbon aerogels and xerogels. The role of the drying conditions during the synthesis processes. *Chem Eng J*, 2012, 181-182: 851
- [30] Al-Muhtaseb S A, Ritter J A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv Mater*, 2003, 15(2): 101
- [31] Matos I, Fernandes S, Guerreiro L, et al. The effect of surfactants on the porosity of carbon xerogels. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 92(1-3): 38
- [32] Rey-Raap N, Menendez J A, Arenillas A. RF xerogels with tailored porosity over the entire nanoscale. *Microporous Mesoporous Mater*, 2014, 195: 266
- [33] Xia X H, Zhang X F, Yi S Q, et al. Preparation of high specific surface area composite carbon cryogels from self-assembly of graphene oxide and resorcinol monomers for supercapacitors. *J Solid State Electrochem*, 2016, 20(6): 1793
- [34] Wu Z S, Ren W C, Wang D W, et al. High-energy MnO<sub>2</sub> nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5835