

类化学气相沉积法制备缺陷可控的三维石墨烯泡沫及其复合电极电化学性能*

王文旭²⁾ 任衍彪^{1)†} 张世超³⁾ 张临财¹⁾ 亓敬波¹⁾ 何小武⁴⁾

1) (枣庄学院化学化工与材料科学学院, 枣庄 277160)

2) (北大先行科技产业有限公司, 北京 102200)

3) (北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

4) (中国科学院半导体研究所, 超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

(2020年3月27日收到; 2020年4月27日收到修改稿)

三维石墨烯为开发高能量密度的电极提供了有效的途径. 与二维石墨烯相比, 三维石墨烯具有三维导电网络, 极大地改善锂离子和电子传输的能力, 同时能够承受电极循环期间的结构和体积变化. 本文发展了低压封闭化学气相沉积法 (CVD), 以泡沫镍为模板, 采用聚甲基丙烯酸甲酯为固态碳源来制备缺陷可控的三维石墨烯泡沫. 分别研究了碳源添加量、反应时间及氢气含量对三维石墨烯泡沫形貌及结构的影响, 发展了一种新型的三维石墨烯泡沫制备工艺, 所制备的三维石墨烯泡沫具有缺陷密度可控, 质量轻及化学性能稳定的特点. 以三维石墨烯泡沫为导电框架和活性物载体来制备 ZnO/石墨烯泡沫 (ZnO/GF) 复合电极并作为锂离子电池负极, 循环 200 圈后仍能保持 $851.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量, ZnO/三维石墨烯电极表现出较高的可逆容量以及优异的循环性能.

关键词: 化学气相沉积法, 可控制备, 三维石墨烯泡沫, 循环性能

PACS: 81.05.ue, 61.48.Gh, 68.65.Pq, 81.05.Zx

DOI: 10.7498/aps.69.20200454

1 引言

随着新能源技术的发展, 人们对锂离子电池的性能提出了更高的要求. 为了获得能量密度更高及循环寿命更长的锂二次电池, 研究人员在高性能电极材料方面做了大量的工作^[1,2], 尤其是以金属氧化物为代表的高容量锂离子电池负极材料和锂硫电池的硫正极材料^[1-4]. 但是上述高容量电极材料普遍存在低电导率与体积效应等问题^[5,6], 阻碍了高性能电极材料的实际应用. 典型的二维 (2D) 石

烯材料具有比表面积大、电导率高以及化学性质稳定等优点^[7-9]. 在片层间 π 键与范德瓦耳力作用下, 2D 石墨烯存在极强的二次堆叠倾向, 其在电化学储能领域的直接使用效果并不理想. 因此, 研究人员提出了 2D 石墨烯宏观三维化的设计思路, 即以 2D 石墨烯结构单体来构筑 3D 石墨烯结构体^[7-10].

近年来报道了大量有关三维 (3D) 结构石墨烯的研究工作^[11-14]. 不同 3D 石墨烯结构类型主要包含石墨烯泡沫、石墨烯气凝胶 (GA) 以及层状石墨烯等结构^[15-18]. 相应地, 研究者可以通过不同方法来制备不同结构与性质的 3D 石墨烯. 3D 石墨烯

* 总装预研基金重点项目 (批准号: 6140721020103)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 61904177) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2019M660759, 2018M632635) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: renyanbiao@uzz.edu.cn

泡沫通常以 Ni 或 Cu 金属作为催化剂/基体, 采用化学气相沉积 (CVD) 技术来制备. GA 则以石墨烯水溶胶为原料, 依次通过水热、陈化以及超声等步骤促使石墨烯水溶胶发生凝胶化转变, 继而形成石墨烯水凝胶, 再经过冷冻干燥技术去除水分, 最后得到 GA^[14]. 在不同的 3D 石墨烯结构中, 采用 CVD 法生长的石墨烯材料通常具有较少的层数和更高的质量, 且表现出更好的导电性^[19,20]. 虽然研究人员已经对一般 CVD 方法制备石墨烯的工艺做了大量研究, 但针对低压封闭 CVD 石墨烯制备方法中特殊的合成环境尚缺少相关工艺参数对石墨烯结构和形貌影响规律的研究. 同时, CVD 技术制备石墨烯存在较高成本和较低产量的问题, 限制了其大规模的应用^[21-24]. 另一方面, 以还原氧化石墨烯为结构单元制备的 GA 具有表面缺陷丰富、空间结构密度高以及产量大等优点, 但该法所制 GA 的表观电导率较低^[25,26].

3D 石墨烯宏观制备技术为开发高能量密度电极提供了有效的途径, 与 2D 石墨烯相比, 3D 石墨烯具有的 3D 导电网络改善了锂离子和电子传输的能力以及适应充放电期间的体积变化. 许多研究论文报道了 3D 石墨烯在电化学储能方面的应用^[27-30], 然而, 这些工作缺少对 3D 石墨烯材料的空间结构、结构密度以及稳定性等方面的研究, 尤其在精确控制、应用设计以及制造等方面仍然存在亟待解决的科学问题.

本文创新性地发展了低压封管类 CVD 方法制备三维石墨烯泡沫 (3D GF), 首先将预先处理好的泡沫镍模板和负载有碳源 PMMA 的 Cu 箔密封到充有一定量氢气的封闭石英管中, 随后, 将密封的石英管放入管式炉热处理后快速冷却, 制备了包覆石墨烯薄膜的泡沫镍 (G/Ni foam), 在蚀刻去除泡沫镍之后, 通过热丙酮溶解去除 PMMA 保护层, 制备具有连续孔道结构的 3D GF 块体. 研究了碳源添加量、氢气含量和反应时间等参数对石墨烯泡沫样品形貌和结构的影响, 探索并优化了相关制备工艺参数, 最终构筑了结构和缺陷可控的 3D GF. 以 3D GF 作为导电框架和活性物载体来制备 ZnO/三维石墨烯泡沫 (ZnO/GF) 复合电极并作为锂离子电池负极, 研究所制备的 ZnO/三维石墨烯泡沫复合电极的充放电循环性能.

2 实验部分

2.1 实验材料

实验中所用材料为阿法埃莎 (中国) 化学有限公司 (Alfa Aesar, 550 PMMA) 生产的分析纯的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 北京化学试剂公司生产的分析纯的盐酸溶液, 汕头西陇化工厂有限公司生产的乙醇、丙酮和苯甲醚, 中国科学院山西煤化所生产的氧化石墨烯水溶液, 沙力元新材料有限责任公司生产的泡沫镍 (面密度约 320 g/cm², 厚度 1.2 mm), 北京华元气体公司生产的液氮和氩氦混合气 (H₂:Ar = 5:9 (v:v)), 所用到水均为去离子水.

2.2 3D 石墨烯泡沫的制备

采用聚甲基丙烯酸甲酯作为固态碳源, 通过精确控制碳源的添加量来实现石墨烯的可控制备. 将 PMMA 粉末溶解于苯甲醚, 用以配制成 8 wt.% 的 PMMA/苯甲醚溶液, 在 Cu 箔基底上通过旋涂制膜技术来制备 PMMA/Cu 薄膜. 制备流程如下: 首先将 25 μm 厚 Cu 箔 (切成 1.5 cm × 1.5 cm 的正方形) 置于旋涂制膜仪吸盘中央, 使用移液枪将 100 μL 的 8 wt.% PMMA/苯甲醚溶液转移至 Cu 箔表面; 封闭旋涂制膜仪旋转舱, 开始旋涂 (每次旋涂 100 μL), 旋转程序为 500 r/min, 旋转 30 s 后接 3000 r/min 旋转 1 min; 旋涂结束后, 关闭吸盘取下 PMMA/Cu 薄膜在 180 °C 下固化 1 min. 重复上述制备过程, 直至达到预定的碳源添加量. 最后, 将 PMMA/Cu 薄膜置于真空烘箱中, 在 70 °C 下干燥 2 h 去除苯甲醚.

泡沫镍 (NF) 预处理: 将 NF 裁剪成片段 (2.5 cm × 0.5 cm), 分别在酒精、丙酮和去离子水中室温超声清洗 15 min, 随后采用氮气快速吹干水分, 在 70 °C 的真空烘箱中干燥 24 h. 将干燥后的 NF 放入一端封口的石英管中, 将石英管内真空度降至 1 × 10⁻⁵ Pa, 然后充入氢气使石英管内气压达到 20 kPa, 随后停止充气并封闭石英管. 将封装有 NF 的石英管放入管式炉中, 管式炉升温至 1000 °C, 保温 30 min 后立即取出, 冷却后备用.

3D 石墨烯泡沫 (GF) 制备: 取 PMMA/Cu 薄膜和预处理的 NF 放入一端封口的石英管中 (叠放顺序: NF 在上, PMMA/Cu 薄膜在下), 开启机械泵与分子泵将石英管内真空度降至 1 × 10⁻⁵ Pa.

然后充入氢气, 石英管内气压达到特定压强时停止, 随后封闭石英管. 预热管式炉至一定温度, 将封装有 PMMA/Cu 薄膜和 NF 的石英管立即放入管式炉中, 保温一定时间后立即取出冷却, 得到石墨烯/NF. 为使 3D GF 具有完整的空间结构, 取石墨烯/NF 将 4 wt.% 的 PMMA/乳酸乙酯溶液通过滴涂, 使 PMMA/乳酸乙酯溶液完全包裹石墨烯/NF. 然后在 180 °C 下固化 30 min. 该过程使 PMMA 凝固并在石墨烯/NF 表面形成一层保护膜. 随后, 取 PMMA/石墨烯/NF 浸入 3 M HCl 溶液, 在 80 °C 下刻蚀 NF 模板得到 PMMA/GF. 最后, 利用 55 °C 热丙酮溶解 PMMA 制备了独立支撑的 3D GF.

2.3 ZnO/GF 复合电极制备

采用简单的水热法在 3D GF 骨架上原位生长花状 ZnO 纳米颗粒. 首先取 30 mL 35 mM (1 M = 1 mol/L) $Zn(NO_3)_2$ 溶液搅拌 1 h, 再将一片 G/Ni 泡沫浸入 $Zn(NO_3)_2$ 溶液中并进行真空脱气, 使 G/Ni 泡沫与溶液更加充分地接触. 在持续搅拌中将 30 mL 175 mM NaOH 溶液逐滴加入到溶液中, 并且继续搅拌 30 min. 然后将获得的溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压水热釜中密封, 水热反应在 180 °C 下进行 12 h. 反应结束后, 当高压釜自然冷却至室温时, ZnO/GF 用去离子水洗涤数次, 然后在 60 °C 的真空烘箱中干燥 12 h. 最后, 将 ZnO/GF 移入管式炉, 在氩气保护下 500 °C 热处理 3 h (加热速率为 10 °C/min), 经自然冷却后制备了 ZnO/GF 复合电极.

2.4 材料的表征

采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Hitachi S4800) 和透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai G2 F30) 表征样品的微观形貌. 拉曼光谱采用 1.96 eV (632.8 nm) 激光激发, 通过激光拉曼光谱仪 (LabRam HR800) 测量. X 射线光电子能谱 (XPS) 采用 X 射线光电子能谱仪 (Thermo VG ESCALAB250) 进行表征.

为了测试电化学性能, 金属锂作为对电极和参比电极, 将 Celgard 2400 作为隔膜, 以 1 mol/L $LiPF_6$ 的碳酸亚乙酯-二乙烯碳酸酯 (EC:DEC = 1:1 (v:v)) 溶液作为电解质. 在干燥的充满氩气的手套箱内组装 CR2032 纽扣电池, 箱内氧气和水的

含量均低于 0.1 ppm (1 ppm = 1 mg/L). 花状 ZnO/GF 直接用作工作电极, 无需添加任何导电或粘合材料. 使用 LAND CT2001 A 测试系统在不同电流密度下在 0.01—3.00 V (*vs.* Li^+/Li) 的电位范围内进行恒电流充电和放电测试. 利用 Zahner IM6e 电化学工作站上记录测试电极在不同循环圈数放电状态下的电化学交流阻抗谱 (EIS), 频率范围为 0.01 Hz—100 kHz.

3 实验结果与讨论

3.1 封闭环境 CVD 法制备缺陷可控的三维石墨烯

本文采用一种低压封管 CVD 石墨烯制备方法, 该方法制备 3D GF 的工艺过程如图 1 所示, 泡沫镍 (图 1(a)) 和负载有碳源 PMMA 的 Cu 箔密封到充有一定量氢气的封闭石英管中 (图 1(b)), 密封的石英管在管式炉热处理后快速冷却, 制备了 G/Ni 泡沫 (图 1(c)), 在蚀刻去除泡沫镍 (图 1(e)) 及溶解去除 PMMA 后, 即获得具有连续孔道结构的 3D GF 块体 (图 1(f)). 与开放环境中采用流动的氢气和气态碳源合成石墨烯的 CVD 方法不同, 低压封管 CVD 石墨烯制备方法中, 固态碳源 PMMA 在封闭环境中与氢气发生热解反应, 生成的碳原子参与石墨烯的形成过程. 因此, 针对密闭反应环境的特点, 如固定量的碳源、非定向的物质传输等, 需要探索合适的制备工艺参数.

3.2 固态碳源 PMMA 添加量对石墨烯结构和形貌的影响

为了揭示碳源添加量对石墨烯结构和形貌的影响, 选用不同固态碳源 PMMA 添加量制备 3D GF: 从 100—800 μ L, 对应样品为 GF100—GF800 (其他工艺参数为: 1000 °C, 20 min, 0.5 kPa 氢气). 通过旋涂次数精确控制固态碳源添加量.

图 2 是不同的固态碳源 PMMA 添加量制备的石墨烯泡沫 SEM 图像. 从图中可以发现, 固态碳源 PMMA 添加量为 100 μ L 的样品 GF100, 其泡沫镍基体表面并未观察到石墨烯薄膜. 当碳源添加量提高至 200 μ L 后, GF200 样品泡沫镍基体表面开始出现间断的石墨烯薄膜. 随着碳源添加量的不断提高, 样品泡沫镍基体表面的石墨烯薄膜的连续性不断提高. 当碳源添加量 800 μ L 时, GF800

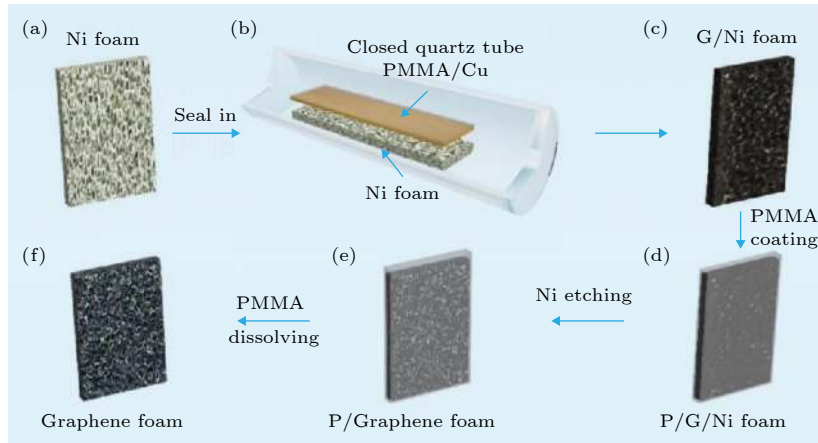


图 1 自支撑 3D GF 的合成过程示意图 (a)—(c) 密封的石英管中泡沫镍上生长石墨烯; (d) 具有薄层 PMMA 膜的 G/Ni 泡沫涂层; (e) 去除泡沫镍后, PMMA 保护的 G/Ni 泡沫; (f) 自支撑 3D GF

Fig. 1. Schematic of the synthesis process of a self-supporting 3D GF: (a)–(c) Low pressure closed CVD method uses a sealed quartz tube to grow graphene on nickel foam; (d) G/Ni foam coating with thin PMMA film; (e) etching to remove nickel foam. After that, PMMA protected G/Ni foam; (f) self-supporting 3D GF after dissolving the thin PMMA layer with hot acetone.

样品泡沫镍基体表面完全被石墨烯薄膜覆盖. 可见, 当固态碳源 PMMA 添加量仅为 100 μL 时, 不足以在泡沫镍表面形成石墨烯, 随着碳源添加量提高, 参与石墨烯生成碳原子增加, 石墨烯产量也逐渐提高.

采用 TEM 表征了 GF400 样品的层数和质量. 从图 3(a) 可见, 石墨烯薄膜边缘卷曲, 薄膜表面具有典型的褶皱形貌, 褶皱是由于石墨烯薄膜与金属镍热膨胀系数不同造成的 [31]. 同时, GF400 样品中

层数并不均匀 (3—7 层). 分析认为石墨烯层数的不均匀性一部分来自低压封闭 CVD 过程碳源分布的不均匀, 一部分源自多晶泡沫镍不同单晶对石墨烯生长的独立影响. 另外, 图 3(d) 是石墨烯薄膜的电子衍射图, 表明石墨烯中碳原子具有六方晶格结构, 所制备的 3D 石墨烯泡沫具有较高的质量.

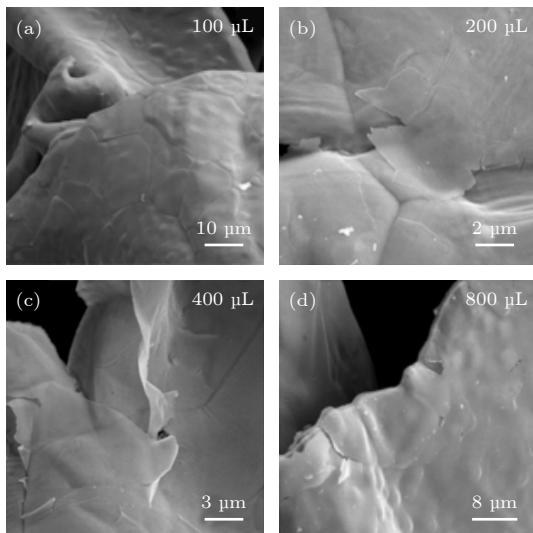


图 2 不同固态碳源添加量制备的 3D 石墨烯泡沫 SEM 图像 (a) 100 μL ; (b) 200 μL ; (c) 400 μL ; (d) 800 μL

Fig. 2. SEM images of GF prepared with different amounts of solid carbon source: (a) 100 μL ; (b) 200 μL ; (c) 400 μL ; (d) 800 μL .

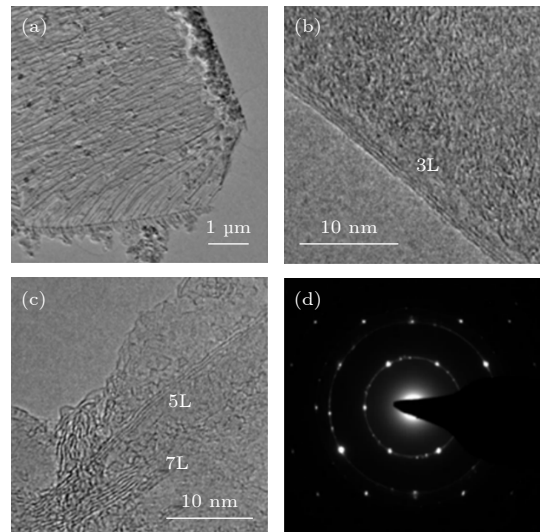


图 3 低压封闭 CVD 制备的 GF400 石墨烯样品的 TEM 图像 (a) 石墨烯薄膜的低倍 TEM 图像, 显示出典型的褶皱形貌; (b), (c) 石墨烯薄膜边缘的 HRTEM 图像; (d) 石墨烯薄膜的电子衍射图案

Fig. 3. TEM image of GF400 graphene sample prepared by low pressure closed CVD: (a) Low magnification TEM image of graphene film, showing typical wrinkle morphology; (b), (c) HRTEM image of graphene film edge; (d) electron diffraction pattern of graphene film.

为了研究碳源添加量对石墨烯结构的影响, 测试了 GF100—GF800 样品的拉曼谱图. 石墨烯的拉曼图谱由 4 种典型峰组成 (图 4(a)), 图 4(b) 绘制了石墨烯光学声子的色散图谱. 位于拉曼图谱约 1580 cm^{-1} 位置的 G 峰产生于 sp_2 碳原子的面内伸缩振动. 位于图谱约 1350 cm^{-1} 位置的 D 峰是由碳六原子环的呼吸振动模式引发的, 并且需要缺陷来激活, 因此与石墨烯中的无序和缺陷结构相关. 位于图谱约 2700 cm^{-1} 位置的 2D 峰是 K 点附近 TO 光学声子的相互作用, 是一阶双共振拉曼散射过程 [32–35]. 因为 2D 源自两个具有相反波矢量的声子满足动量守恒的过程, 形成 2D 峰的共振拉曼机制与电子能带结构的细节相关, 因此 2D 峰值对石墨烯层数较为敏感. 根据图 4(a) 所示, GF100 样品拉曼图谱并未出现任何石墨烯特征峰, 该结果与 SEM 图像观察到的结果相符, 说明碳源添加量仅为 $100\text{ }\mu\text{L}$ 时, 在此条件下无法形成石墨烯. 当碳源添加量为 200 和 $400\text{ }\mu\text{L}$ 时, GF200 和 GF400 样品拉曼图谱中均出现了石墨烯典型特征峰 G 峰和 2D 峰以及表征缺陷的 D 峰, 且随着碳量增加 D 峰强度明显增强. 当碳源添加量为 $800\text{ }\mu\text{L}$ 后,

GF800 样品拉曼图谱仅存在 G 峰和 D 峰, 并不存在 2D 峰.

常用 D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 来表征石墨烯中的缺陷密度, 样品的 I_D/I_G 越大, 缺陷含量越高 (石墨烯的缺陷包括褶皱、破损及重叠). 石墨烯层数表征方面, 由于石墨烯层数越多, 就会有更多的 sp_2 碳原子参与拉曼散射, 2D 峰强度反应石墨烯的堆叠程度, 2D 峰强度也随着层数近似线性增加. 因此, 2D 峰与 G 峰强度比 (I_{2D}/I_G) 可作为石墨烯层数的判断依据, 样品的 I_{2D}/I_G 越大, 层数越多. GF200 样品峰 D 与 G 峰强度比 $I_D/I_G = 0.68$, 2D 峰与 G 峰强度比 $I_{2D}/I_G = 0.46$. GF400 样品对应强度比分别为 1 和 0.73. 可见, GF400 样品表征缺陷含量的 I_D/I_G 明显大于 GF200, 说明样品中缺陷含量随着碳源添加量增加而增加. 同时, GF400 样品表征石墨烯层数的 I_{2D}/I_G 略高于 GF200, 表明 GF400 样品平均层数要高于 GF200. GF800 样品中, D 峰与 G 峰强度比 $I_D/I_G = 2.78$, 该结果进一步证明了石墨烯中缺陷随碳源量的增加而增加. 另外, GF800 的 2D 峰几乎不可见, 结合 SEM 图像说明 GF800 样品具有较高的层数及大的缺陷密度. 根据上述分析可以看出, 所得石墨烯样品中均含有缺陷, 且缺陷密度和层数随固态碳源添加量的提高而增加.

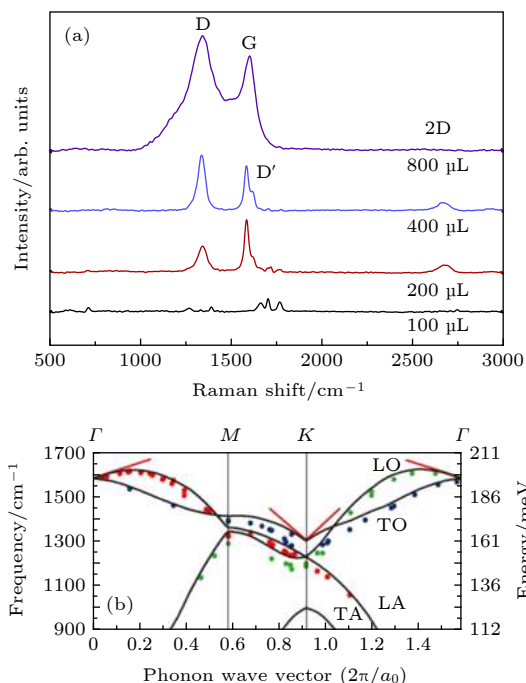


图 4 石墨烯中面内声子模式与拉曼散射相关的能量和频率范围内的色散关系图

Fig. 4. A graph of dispersion in the energy and frequency range for in-plane phonon modes and Raman scattering in graphene.

3.3 反应时间对石墨烯结构和形貌的影响

采用不同反应时间制备了一系列的三维石墨烯泡沫, 探索反应时间对石墨烯质量的影响 (其他制备工艺参数为: $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }\mu\text{L}$, 0.5 kPa 氢气, 快速冷却). 图 5 是不同反应时间制备的石墨烯泡沫表面的 SEM 图片. 从图中可见, 反应时间为 2 min 的样品表面可见清晰的金属镍晶界和金属表面典型的台阶状形貌, 说明泡沫镍表面并未生成石墨烯薄膜. 反应时间为 5 min 的样品表面出现了石墨烯薄膜典型的褶皱状薄膜形貌. 继续延长反应时间至 10 和 20 min , 两个样品表面同样出现了石墨烯薄膜. 这说明在其他制备工艺条件不变的情况下 ($1000\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }\mu\text{L}$, 0.5 kPa 氢气), 反应经过 5 min 后即可在泡沫镍表面形成石墨烯薄膜, 反应 5 和 10 min 的石墨烯薄膜结构不连续, 能够清晰地看到金属镍的晶界 (图 5(b) 和图 5(c)), 反应 20 min 的石墨烯薄膜结构连续, 看不到金属镍晶界.

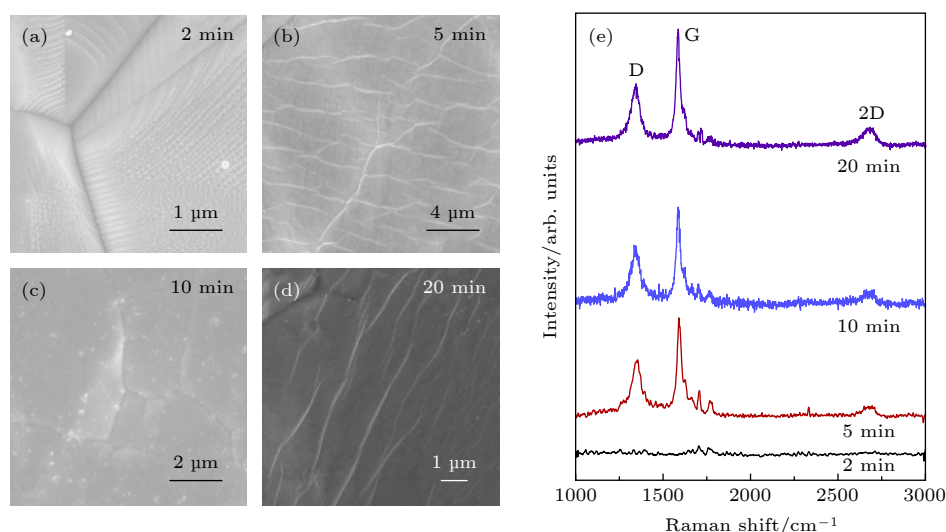


图 5 不同反应时间制备的石墨烯泡沫表面 SEM 图像 (a) 2 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 20 min. (e) 不同反应时间制备的石墨烯泡沫拉曼谱图

Fig. 5. SEM images of graphene foam surfaces prepared at different reaction times: (a) 2 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 20 min. (e) Raman spectra of graphene foams prepared at different reaction time.

通过拉曼图谱进一步表征反应时间对样品结构的影响 (图 5(e)). 从图中可见, 反应时间 2 min 的样品无石墨烯典型特征峰, 与 SEM 图像反映的结果相符 (图 5(a)), 反应时间为 2 min 时不足以生成石墨烯. 反应时间为 5, 10 和 20 min 样品的拉曼图谱均表现出石墨烯典型拉曼特征峰 G 峰和 2D 峰, 且各特征峰峰形相似. 同时, 反应时间为 5, 10 和 20 min 的三个样品均存在代表缺陷的 D 峰, 且 I_D/I_G 比值相近 (约 0.69). 以上结果表明, 在 5—20 min 的反应时间范围内, 均可在泡沫镍基体表面形成石墨烯, 且石墨烯质量相似, 石墨烯中缺陷含量随反应时间变化不显著. 但是, 反应 5 和 10 min 的石墨烯薄膜不连续, 能够清晰地看到金属镍晶界, 而反应 20 min 的石墨烯样品表面结构连续, 看不到金属镍晶界. 因此, 根据不同碳源添加量的实验结果, 本实验后续均采用 20 min 的反应时间.

3.4 氢气含量对石墨烯结构和形貌的影响

CVD 法研究结果表明, 氢气含量对石墨烯的结构与形貌有显著影响 [13,19,20]. 考虑到低压封闭 CVD 方法中封管的石英管在 1000 °C 高温下的安全性, 我们制备了三种氢气含量 (0, 0.5 和 5.0 kPa) 的石墨烯泡沫样品 (其他制备工艺参数为: 1000 °C, 400 μ L, 20 min). 图 6(a)—图 6(c) 是不同氢气含量制备的石墨烯泡沫 SEM 图像. 从图中可见, 氢

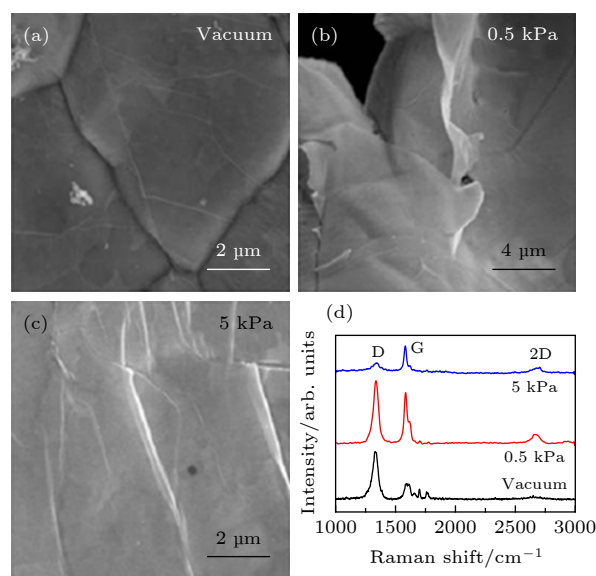


图 6 不同氢气含量制备的石墨烯泡沫表面 SEM 图像 (a) 真空; (b) 0.5 kPa; (c) 5 kPa. (d) 不同氢气含量制备的石墨烯泡沫的拉曼谱图

Fig. 6. SEM images of graphene foam surfaces prepared with different hydrogen contents: (a) Vacuum; (b) 0.5 kPa; (c) 5 kPa. (d) Raman spectra of graphene foam prepared with different hydrogen contents.

气含量为 0 kPa(真空条件)时, 泡沫镍表面可观察到石墨烯薄膜, 但褶皱并未穿过金属镍的晶界, 表明石墨烯连续性较差. 氢气含量为 0.5 和 5.0 kPa 的样品表面同样存在石墨烯薄膜, 并且薄膜覆盖晶界具有较高的连续性. 以上结果说明, 固态碳源热解反应即使在无氢气的条件下也可以发生, 氢气对石墨烯薄膜的连续性生长有积极作用. 石墨烯薄膜

连续性的提高可能是由于多余氢气对金属镍表面的还原性清扫, 消除了部分氧化层, 提高了金属表面积。

进一步分析不同氢气含量制备的石墨烯泡沫拉曼谱图(图 7(d)). 从拉曼谱图中观察到不同氢气含量对石墨烯质量有显著影响. 氢气含量为 0 kPa 时, 样品的拉曼图谱中代表缺陷的 D 峰强度远远高于 G 峰, 说明所制备的石墨烯中缺陷含量极高. 当氢气含量分别为 0.5 和 5.0 kPa 时, 对应样品的 I_D/I_G 比值显著降低. 结果表明, 氢气含量与石墨烯中缺陷含量成反比关系. 在沉积机理中, 热解后的碳原子和碳氧分子团可以直接沉积在基体表面形成石墨烯薄膜. 在低压封闭 CVD 法中, 虽然固态碳源在无氢气的条件也可发生热解, 但热解不充分, 热解产物由大量含有碳氧的分子团和少部分碳原子组成. 这些分子团直接沉积在基体表面, 形成了含有大量缺陷的石墨烯[14,19]. 随氢气含量提高, 碳源热解反应完成度提高, 热解产物中碳原子相对含量提高. 这些碳原子通过溶解/析出和沉积机理可形成缺陷含量较少的石墨烯.

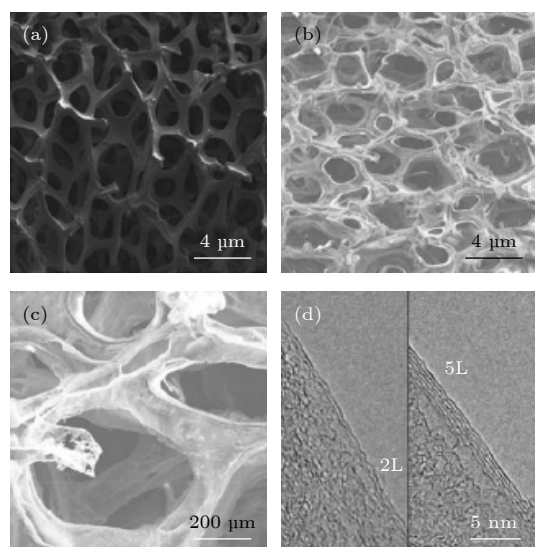


图 7 样品 SEM 图像 (a) 低压封闭 CVD 方法制备的 G/Ni 泡沫; (b) 低放大倍数的自支撑 3D GF; (c) 高放大倍数的自支撑 3D GF; (d) 石墨烯片边缘的高分辨 TEM 图像, 双层 (2 L) 和五层 (5 L) 石墨烯的层间距约为 0.33 nm, 样品由 500 μL PMMA 添加量制备

Fig. 7. SEM images of 3 D GF: (a) G/Ni foam prepared by low-pressure closed CVD method; (b) self-supporting 3D GF with low magnification; (c) self-supporting 3D GF with high magnification; (d) high-resolution TEM image of graphene sheet edge. The interlayer spacing of double-layer (2 L) and five-layer (5 L) graphene is about 0.33 nm, and the samples were prepared with 500 μL of PMMA addition.

三维石墨烯中的缺陷在电化学储锂过程中具有一定的积极作用, 为储锂提供了额外的活性位点, 促进活性材料与石墨烯复合提供锚点, 但是过多的缺陷会破坏石墨烯的导电性和机械强度. 因此, 本文采用如下工艺参数: 1000 $^{\circ}\text{C}$, 500 μL , 20 min 和 0.5 kPa 氢气制备出结构完整的三维石墨烯泡沫, 3D GF 保持了金属泡沫镍的 3D 连续泡沫状结构, 没有结构坍塌(图 7(b) 和图 7(c)). 在冷却过程中, 因为金属镍和石墨烯之间的热膨胀系数不同, 在石墨烯薄膜上形成典型的褶皱形貌[21,36]. 此外, 石墨烯褶皱贯穿多晶金属镍的晶界, 表明 3D GF 由连续的石墨烯薄膜构成. 500 μL PMMA 添加量制备的 3D GF 由双层到少层 (五层) 石墨烯薄膜组成, 如高分辨率 TEM 图像所示(图 7(d)). 石墨烯层数的不均匀性归结于金属泡沫镍的多晶结构, 因为在多晶结构中每个单晶表面生长的石墨烯形成环境并不相同[37].

3.5 ZnO/GF 复合电极制备及电化学性能研究

构建石墨烯/金属氧化物复合物是改善电极的电化学性能的重要途径之一. 采用制备的 3D GF500 载体来构筑 ZnO/GF 并作为锂离子电池负极 (ZnO 具有 988 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论容量), 利用 FE-SEM 来观察所制备的 ZnO/GF 电极表面的微观形貌. 如图 8(a)—图 8(c) 所示, 花状 ZnO 微米颗粒均匀地锚定在石墨烯膜上, 该结构不仅可以为嵌锂/脱锂过程中 ZnO 颗粒的体积应变预留膨胀空间, 避免膨胀后颗粒之间相互挤压造成的脱落失活, 而且具有三维多孔结构的 GF 有利于电解液浸润, 增加了均匀弥散分布的 ZnO 颗粒与电解液的有效接触面积, 缩短了锂离子的扩散距离. ZnO/GF 的拉曼光谱在约 430 cm^{-1} 处有一个尖峰, 表明 ZnO/GF 复合材料中存在氧化锌[38,39].

为了研究缺陷密度对 ZnO/GF 电化学性能的影响, 采用 GF300 和 GF500 两种缺陷密度不同的载体制备 ZnO/GF 复合电极, 分别命名为 ZnO/GF300 和 ZnO/GF500. 分析了复合电极在 0.01—3.0 V (*vs.* Li^+/Li) 的电压窗口内以 0.2 A/g 的电流密度循环前三个周期的充放电曲线(图 8(d)). 从图 8(d) 可见, ZnO/GF 复合电极的初始放电和充电比容量分别为 1658 和 1124 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的首次库仑效率 67.8%, 降低的库仑效率是由不可逆的放电反应和固体电解质界面 (SEI) 膜形成引起

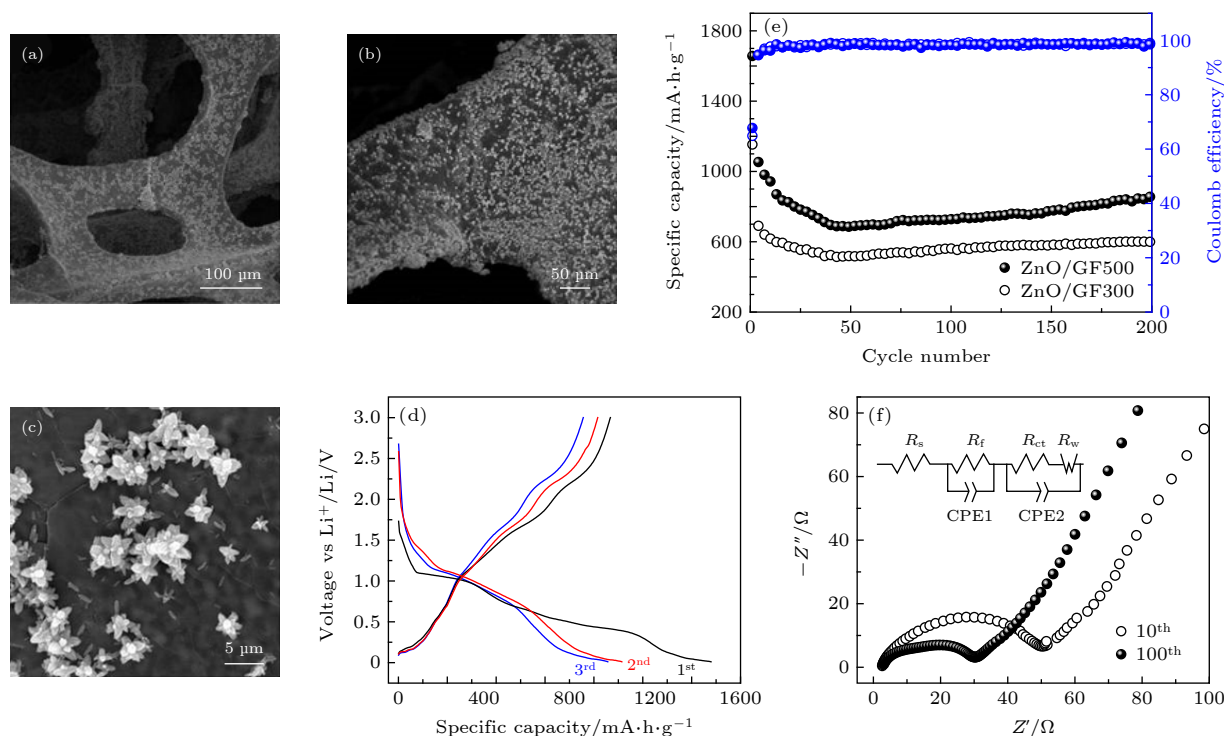


图 8 (a)–(c) 具有不同放大率的 ZnO/GF 电极 SEM 图像; (d) ZnO/GF500 在电流密度为 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的充放电曲线; (e) ZnO/GF300 和 ZnO/GF500 电极在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环曲线; (f) 在电流密度为 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的 ZnO/GF500 电极第 10 次和第 100 次循环后的 Nyquist 谱图, 插图为阻抗谱图模拟出的等效电路图

Fig. 8. (a)–(c) FE-SEM images of ZnO/GF electrodes with different magnifications; (d) charge-discharge curves of ZnO/GF500 composite; (e) cycle curves of ZnO/GF300 and ZnO/GF500 at current densities of $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (f) the nyquist spectrum of ZnO/GF500 electrode after 10th and 100th cycles at a current density of $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (inset is the equivalent circuits of ZnO/GF electrode).

的。两电极都具有较高的容量和良好的循环性能 (图 8(e)). 在 200 次充放电循环后, ZnO/GF500 和 ZnO/GF300 电极分别具有高达约 851.5 和 $601 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量. 尽管 ZnO/GF500 和 ZnO/GF300 电极首次库仑效率较低, 但是在几个循环之后, 两个电极的库仑效率都超过了 98%. 与 ZnO/GF300 复合电极相比, GF 载体中缺陷密度较高的 ZnO/GF500 复合电极具有更高的放电比容量.

在 0.2 A/g 的电流密度下 ZnO/GF500 电极循环第 10 次和第 100 次后, 分别进行了电化学阻抗谱 (EIS) 测试 (如图 8(f) 所示). 得到的两个 Nyquist 谱图由高频区中的两个半圆和低频区中的倾斜直线组成 [40]. 第 10 次和第 100 次循环后的

Nyquist 谱图具有相似的曲线, 该结果表明 ZnO/GF 电极具有良好的结构稳定性和有效的电荷传输性能. 第 100 次循环后第一个和第二个半圆曲率半径减小, 说明随着充放电循环的进行, SEI 膜逐渐稳定, 同时 ZnO 在首次不可逆放电过程中转化生成的纳米 Zn ($\text{ZnO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + \text{Li}_2\text{O}$) 提高了 ZnO 颗粒的导电性, 降低了电极反应阻抗 [41]. 图 8(h) 为阻抗谱图 Z-View 软件模拟出的等效电路图, 其中 Z' 轴高频半圆的截距代表溶液电阻 (R_s). R_f 和 R_{CT} 分别是 SEI 层电阻及电荷转移电阻. 低频区的斜线为 Warburg 阻抗 (Z_w), 对应于锂离子的固相扩散过程, CPE_1 和 CPE_2 代表固定相元件. 谱图中的阻抗拟合数据如表 1 所列.

表 1 ZnO/GF500 电极基于等效电路图的各参数数值

Table 1. Values for all the parameters of ZnO/GF500 electrode based on the equivalent circuits.

圈数	R_s/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω	CPE_1/F	CPE_2/F
10	5.6	15.2	42.3	6.4×10^{-5}	6.5×10^{-4}
100	4.2	12.4	21.7	1.9×10^{-4}	7.8×10^{-4}

4 结 论

采用低压封管类 CVD 方法制备了 3D 石墨烯泡沫, 实验结果标明: 碳源添加量、反应时间和氢气含量均对石墨烯的形貌与结构存在显著影响. 石墨烯所含缺陷密度和层数均与碳源添加量成正比关系. 反应时间在 20 min 后即可形成结构连续和形貌良好的石墨烯, 氢气含量对固态碳源高温热解起到明显的促进作用, 选用 0.5 kPa 的氢气含量时样品中缺陷含量高. 综上所述, 采用低压封管类 CVD 法具有较强的安全性, 能获得结构与形貌并优且缺陷密度高的 3D 石墨烯泡沫, 采用 1000 °C, 500 μL , 20 min 和 0.5 kPa 氢气工艺参数可制备出 2—5 层结构完整的 3D 石墨烯泡沫, 以 3D GF500 为导电框架和活性物载体所制备的 ZnO/GF 复合材料作为锂离子电池电极时, 循环 200 周后具有 851.5 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量, ZnO/GF 电极表现出较高的可逆容量以及良好的充放电循环性能.

参考文献

- [1] Fang H, Zou W, Yan J, Xing Y L, Zhang S C 2018 *ChemElectroChem* **5** 2458
- [2] Peng H J, Huang J Q, Cheng X B, Zhang Q 2017 *Adv. Energy Mater.* **24** 54
- [3] Xu Y X, Lin Z Y, Huang X Q, Wang Y, Huang Y, Duan X F 2013 *Adv. Mater.* **25** 5779
- [4] Wei S Y, Ma L, Hendrickson K E, Tu Z Y, Archer L A 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **37** 12143
- [5] Fang H, Meng F T, Chen G Y, Wang L X, Zhang S C, Yan J, Zhang L S, Zhang Y X 2019 *Int. J. Electrochem. Sci.* **14** 7937
- [6] Li G R, Lei W, Luo D, Deng Y P 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702381
- [7] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **3** 183
- [8] 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
- [9] Guo H, Wang X Y, Bao D L, Lu L L, Zhang Y Y, Li Geng, Wang Y L, Du S X, Gao H J 2019 *Chin. Phys. B* **28** 078103
- [10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M L, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **7065** 197
- [11] Li X S, Magnuson C W, Venugopal A, An J H, Suk J W, Han B Y, Borysiak M, Cai W W, Velamakanni A, Zhu Y W, Fu L F, Vogel E M, Voelkl E, Colombo L G, Ruoff R S 2010 *Nano Lett.* **11** 4328
- [12] Li X S, Cai W W, Colombo L G, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **12** 4268
- [13] Ito Y, Christodoulou C, Nardi M V, Koch N, Sachdev H, Mullen K 2014 *ACS Nano* **8** 3337
- [14] Ren W C, Gao L B, Ma L P 2011 *New Carbon Mater.* **1** 71 (in Chinese) [任文才, 高力波, 马来鹏 2011 新型炭材料 **1** 71]
- [15] Ci L J, Xu Z P, Wang L L, Gao W, Ding F, Kelly K F, Yakobson B I, Ajayan P M 2008 *Nano Res.* **1** 116
- [16] Rodriguez-Manzo J A, Pham-Huu C, Banhart F 2011 *ACS Nano* **2** 1529
- [17] Ji H X, Hao Y F, Ren Y J, Charlton M, Lee W H, Wu Q Z, Li H F, Zhu Y W, Wu Y P, Piner R, Ruoff R S 2011 *ACS Nano* **9** 7656
- [18] Raccichini R, Varzi A, Passerini S, Scrosati B 2015 *Nat. Mater.* **14** 271
- [19] Bi H, Chen I W, Lin T 2015 *Adv. Mater.* **39** 5943
- [20] Ito Y, Tanabe Y, Qiu H J, Sugawara K, Heguri S, Tu N H, Huynh K K, Fujita T, Takahashi T, Tanigaki K, Chen M 2014 *Angew Chem. Int. Ed.* **53** 4822
- [21] Dong X C, Wang X W, Wang L H, Song H, Zhang H, Huang W, Chen P 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 3129
- [22] Dong X C, Ma Y W, Zhu G Y, Huang Y X, Wang J, Chan-Park M B, Wang L H, Huang W, Chen P 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 17044
- [23] Li Z C, Wu P, Wang C X, Fan X D, Zhang W H, Zhai X F, Zeng C G, Li Z Y, Yang J L, Hou J G 2011 *ACS Nano* **5** 3385
- [24] Xiao X Y, Beechem T E, Brumbach M T, Lambert T N, Davis D J, Michael J R, Washburn C M, Wang J, Brozik S M, Wheeler D R, Burcker D B, Polsky R 2012 *ACS Nano* **6** 3573
- [25] Fernandez Merino M J, Guardia L, Paredes J I, Villar-Rodil S, Solis-Fernandez P, Martinez-Alonso A, Tascon J M D 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 6426
- [26] Zhang L B, Chen G Y, Hedhili M N, Zhang H N, Wang P 2012 *Nanoscale* **4** 7038
- [27] Fang H, Meng F T, Yan J, Chen G Y, Zhang L S, Wu S D, Zhang S C, Wan L Z, Zhang Y X 2019 *RSC Adv.* **9** 20107
- [28] Fang H, Chen G Y, Wang L X, Yan J, Zhang L S, Gao K Z, Zhang Y X, Wang L Z 2018 *RSC Adv.* **8** 38550
- [29] Wang W X, Yang P H, Jian Z X, Li H L, Xing Y L, Zhang S C 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 13797
- [30] Wang W X, Zhang S C, Xing Y L, Wang S B, Ren Y B 2016 *RSC Adv.* **6** 75414
- [31] Chen Z P, Ren W C, Gao L B, Liu B L, Pei S F, Cheng H M 2011 *Nat. Mater.* **10** 424
- [32] Compton O C, Nguyen S T 2010 *Small* **6** 711
- [33] Wu J, Xu H, Zhang J 2014 *Acta Chim. Sin.* **72** 301
- [34] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 2009 *Phys. Rep.* **473** 51
- [35] Ferrari A C, Basko D M 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 235
- [36] Chae S J, Güneş F, Kim K K, Kim E S, Han G H, Kim S M, Shin H J, Yoon S M, Chio J Y, Park M H, Yang C W, Pribat D, Lee Y H 2009 *Adv. Mater.* **21** 2328
- [37] Zhang Y, Gomez L, Ishikawa F N, Madaria A, Ryu K, Wang C, Badmaev A, Zhou C W 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 3101
- [38] Ashkenov N, Mbenkum B N, Bundesmann C, Riede V, Lorenz M, Spemann D, Kaidashev E M, Kasic A, Schubert M, Grundmann M, Wagner G, Neumann H, Darakchieva V, Arwin H, Monemar B 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 126
- [39] Bundesmann C, Ashkenov N, Schubert M, Spemann D, Butz T, Kaidashev E M, Lorenz M, Grundmann M 2003 *App. Phys. Lett.* **83** 1974
- [40] Fang H, Zhang L S, Xing Y L, Zhang S C, Wu S D 2018 *Int. J. Electrochem. Sci.* **13** 8736
- [41] Liu J, Zhang Y H, Bai Z M, Huang Z A, Gao Y K 2019 *Chin. Phys. B* **28** 048101

Preparation of three-dimensional graphene foam with controllable defects by closed-environment chemical vapor deposition method and composite electrode electrochemical performance*

Wang Wen-Xun²⁾ Ren Yan-Biao^{1)†} Zhang Shi-Chao³⁾ Zhang Lin-Cai¹⁾
 Qi Jing-Bo¹⁾ He Xiao-Wu⁴⁾

1) (*College of Chemistry Chemical Engineering and Material Science, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China*)

2) (*Beida Xianxing Technology Industry Co., Ltd., Beijing 102200, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China*)

4) (*State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

(Received 27 March 2020; revised manuscript received 27 April 2020)

Abstract

Three-dimensional graphene provides a promising approach to developing high-energy-density electrodes. Compared with two-dimensional (2D) graphene, three-dimensional (3D) graphene has a three-dimensional conductive network, which greatly improves the ability of lithium ions and electron to transport and can tolerate the changes of structural and volume in the cycling process. In this paper, 3D graphene with controllable defects is prepared by using an innovative low-pressure closed chemical vapor deposition method, through using nickel foam as the template and polymethyl methacrylate as a solid carbon source. The effects of the amount of carbon source addition, reaction time and hydrogen content on the morphology and structure of graphene foam are analyzed. The experimental results indicate that the amount of carbon source added, the reaction time, and the hydrogen content have significant effects on the morphology and structure of graphene. The defect density and the number of layers of as-prepared graphene are directly proportional to the amount of carbon source added. There is a threshold for the reaction time. After reaching a certain reaction time, graphene with good structure and morphology can be formed. The optimal reaction time is about 20 min. The hydrogen content promotes the high-temperature pyrolysis of solid carbon source. The sample has a highest defect density at 0.5 kPa hydrogen content. In summary, the low-pressure closed CVD method has strong safety and can synthesize 3D graphene with excellent controllable structure and defects. The 3D graphene foam with a complete structure of 2–5 layers can be prepared under the conditions of 1000 °C, 500 μ L carbon source addition, 20 min reaction time and 0.5 kPa hydrogen content, displaying the best physical chemistry performance. The graphene foam prepared in this experiment has the characteristics of convenient and controllable defect density, light weight and stable chemical properties. When ZnO/GF electrode prepared with 3D GF as a conductive frame and active carrier is used as an anode, the lithium ion battery has a high specific capacity of 851.5 mA·h·g⁻¹ after 200 cycles, which exhibits high reversible capacity and good cycling performance. Although ZnO/GF electrode displays excellent lithium storage performance, the GF prepared based on the 3D Ni foam has a low spatial structure density and the surface loading of the ZnO/GF composite electrode is still low, resulting in a low energy density. Therefore, the following researchers should focus on the structural design of 3D graphene host/current collector to obtain a 3D graphene frame with high conductivity and high loading capacity.

Keywords: chemical vapor deposition, controllable preparation, three-dimensional graphene foam, cycling performance

PACS: 81.05.ue, 61.48.Gh, 68.65.Pq, 81.05.Zx

DOI: 10.7498/aps.69.20200454

* Project supported by the Key Program of Equipment Pre-Research Foundation of China (Grant No. 6140721020103), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61904177), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. 2019M660759, 2018M632635).

† Corresponding author. E-mail: renyanbiao@uzz.edu.cn