

三维互联石墨烯卷骨架增强反应动力学的锂离子电容器研究获进展

电极的材料选择及巧妙的结构设计对构建高性能的电化学储能器件具有重要意义。三维导电网络对均匀负载良好分散的活性纳米结构尤为重要，同时也能够为纳米活性物质提供三维快速的电子和离子传输通道。一维石墨烯卷继承了石墨烯优异的电学性能，具有一维材料的一些性能，如表面积比大、载流子迁移率高、自聚集受限、机械强度高。此外，与表面无缝的碳纳米管相比，石墨烯卷在端口和边缘处呈开口状，这更有利于电解液的渗透和离子的迁移。石墨烯卷是一种良好的自支撑电极框架，这种自支撑结构可通过省去非电化学活性元件（包括电流收集体、导电剂和粘合剂）以提高储能器件的能量密度和功率密度。因此，利用石墨烯卷作为导电骨架原位负载过渡金属氧化物纳米颗粒，不仅能够避免纳米颗粒因团聚而导致的活性物质利用受限问题，而且为解决金属氧化物负极材料体系存在的电子传输能力差以及因体积效应而导致的结构和界面稳定性欠佳等问题提供了解决方案。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心先进材料与结构分析实验室A05组基于此前发展出的超弹性碳气凝胶制备方法（Small, 15 (13): 1804779, 2019），合成一种自支撑还原氧化石墨烯卷；将石墨烯卷网络与硫复合，构建出具有高容量和长循环锂硫电池（Chinese Physics B, 27 (6): 068101, 2018）。近日，该组博士生陈鹏辉在中科院院士、物理所研究员解思深和研究员周维亚的指导下，与该组高级工程师王艳春、博士生李少青、博士肖卓建和陈辉亮等人，在前期工作基础上，进一步拓展了石墨烯卷网络在电化学储能领域的应用。

研究人员通过将离子与石墨烯片层进行静电吸附，并结合冰晶模板法和冷冻干燥技术，设计并制备出一种在三维互联石墨烯卷导电网络上原位生长MnO纳米颗粒的超高倍率自支撑储锂负极；通过调控氧化石墨烯浓度，实现了产物中石墨烯由一维卷状向二维片层状的转变（图1）。通过结合电化学测试和结构表征，系统研究了不同微结构与储锂反应动力学之间的关系。结果表明，由一维石墨烯卷构建的互联网络比由二维石墨烯片层构成的微结构具有更强的电子/离子转移动力学，从而表现出更佳的倍率性能和更高的循环稳定性（图2）。此外，石墨烯卷作为骨架材料，与MnO纳米颗粒通过Mn-O-C化学键紧密结合，在构建多种结构单元搭建多级微结构的同时，能够有效保证金属氧化物在嵌/脱锂过程中结构和界面的稳定性，电极在1000次循环后，仍能够维持原有的多级结构。基于这种互联网络结构的自支撑负极展示出快速、持久的储锂能力，具有在20 A g⁻¹下比容量为203 mAh g⁻¹的超高倍率性能，以及在2 A g⁻¹下循环1000次后比容量为759 mAh g⁻¹的长循环稳定性。基于此高倍率-高容量特性的自支撑负极构建的锂离子电容器在功率密度为139.2 W kg⁻¹时，具有达179.3 Wh kg⁻¹的能量密度；得益于电极材料良好的结构稳定性，锂离子电容器在5 A g⁻¹下循环5000周的容量保持率为80.8%（图3）。该研究采用的制备方法可为其它具有电子/离子电导率较低、因体积变化而导致结构和界面不稳定等普遍问题的金属氧化物负极材料的设计与改进提供新思路。

相关研究成果以In situ anchoring MnO nanoparticles on self-supported 3D interconnected graphene scroll framework: A fast kinetics boosted ultrahigh-rate anode for Li-ion capacitor为题，发表在Energy Storage Materials上。研究工作得到科技部、国家自然科学基金委和中科院战略性先导科技专项（A）类等的支持。

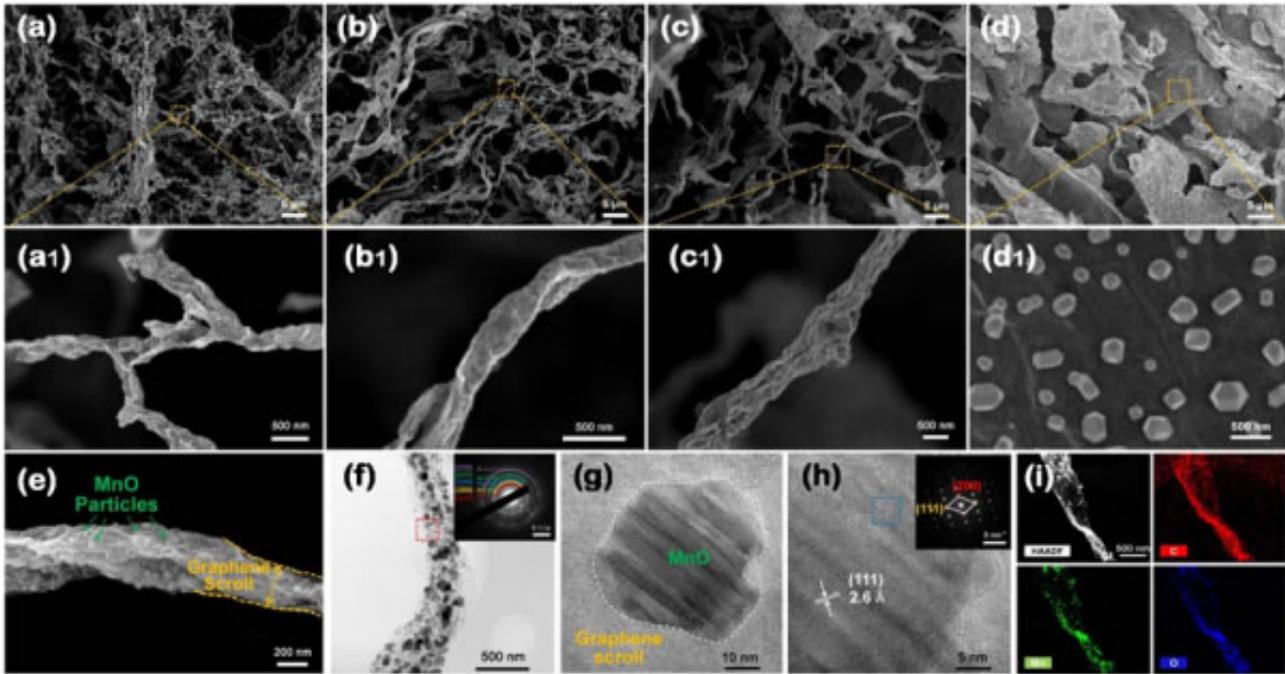


图1. (a-d) 基于不同GO浓度的样品的SEM图像。(a, a1) 0.25 mg mL^{-1} , (b, b1) 0.5 mg mL^{-1} , (c, c1) 0.75 mg mL^{-1} 和 (d, d1) 1.0 mg mL^{-1} ;
(e) $0.25\text{MnO}/3\text{DGS}$ 样品中负载MnO纳米颗粒的石墨烯卷的SEM图像；(f-h) $0.25\text{MnO}/3\text{DGS}$ 在不同放大倍数下的TEM图像；(i) HAADF-STEM图像及对应区域的面扫描元素分布图

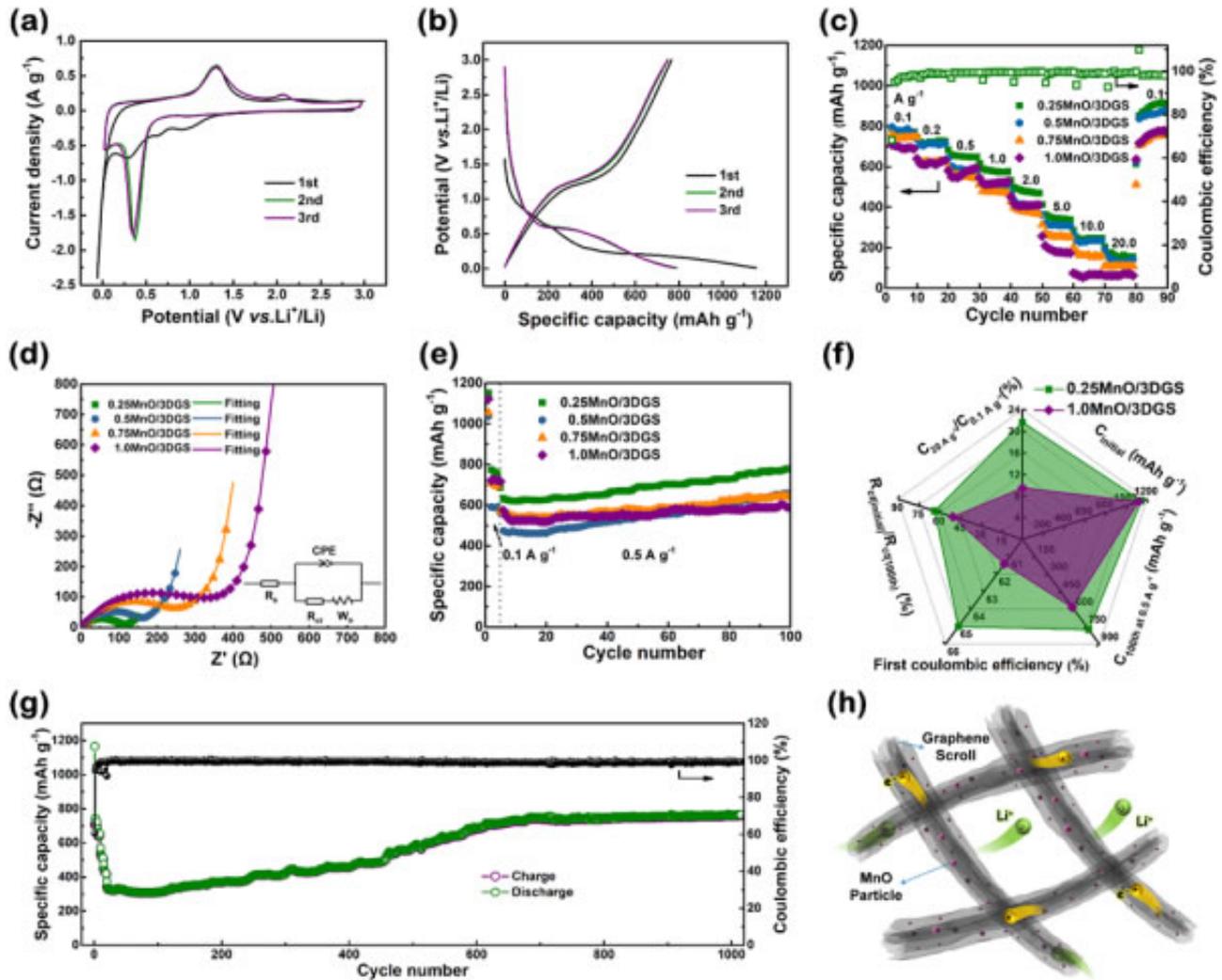


图2.0.25MnO/3DGS自支撑电极在0.1 mV s⁻¹扫速下的CV曲线 (a) 和0.1 A g⁻¹电流密度下的充放电曲线 (b)；不同电极的倍率性能 (c)、Nyquist曲线 (d) 和0.5 A g⁻¹电流密度下的循环性能对比 (e)；(f) 0.25MnO/3DGS和1.0MnO/3DGS的综合电化学性能比较；(g) 0.25MnO/3DGS在2 A g⁻¹下的长循环性能及该样品的离子和电子转移示意图 (h)

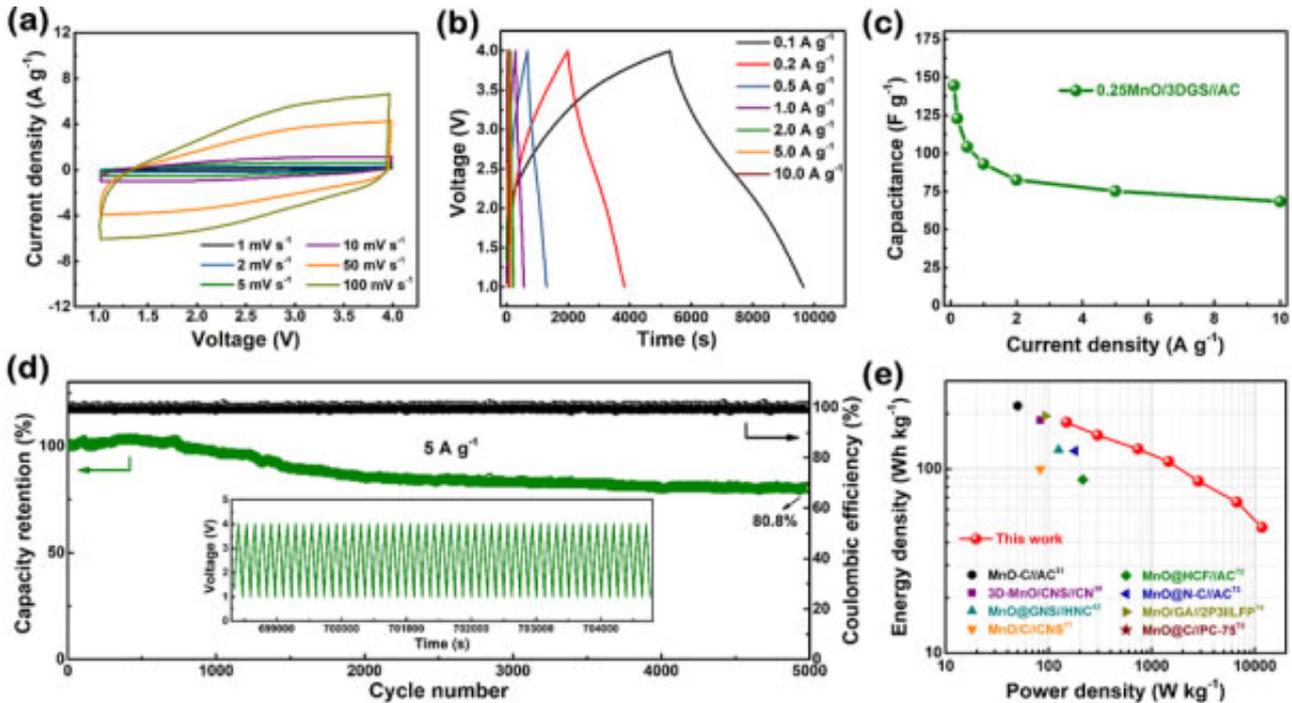


图3.0.25MnO/3DGS//AC锂离子电容器的电化学性能。(a) 不同扫描速率下的CV曲线；(b) 不同电流密度下的充放电曲线；(c) 根据充放电曲线计算的比电容；(d) 5 A g⁻¹

下的长期循环稳定性；(e) 基于0.25MnO/3DGS//AC的锂离子电容器与文献报道的其它MnO基锂离子电容器的Ragone图比较

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/164662.html>