

氧化亚铜/石墨烯纳米复合材料的 制备及性能研究

张治红¹, 时宇¹, 刘顺利¹, 闫福丰², 冯孝中²

(1. 河南省表界面重点实验室, 河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 材料与化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用水热法制备氧化亚铜/石墨烯 ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$) 复合材料, 以其作为电极片负极组装模拟电池, 采用 X-射线衍射仪 (XRD) 及电子扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料进行了结构和形貌表征. 结果表明: 制备的 Cu_2O 为立方晶型, 而 Cu_2O 与石墨烯复合后仍然保持了原来的晶体结构. Cu_2O 晶体随着制备条件的变化, 晶体形貌发生变化, 从球状逐渐变化为立方体状, 尺寸逐渐变大; $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料中 Cu_2O 呈球状生长在石墨烯表面, 分布比较均匀. 充放电性能测试表明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料的充放电性能优于 Cu_2O .

关键词: 石墨烯; 氧化亚铜; 纳米复合材料; 充放电性能

中图分类号: TM912 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.2095-476X.2013.02.011

Study on the synthesis and properties of cuprous oxide/graphene nanocomposite material

ZHANG Zhi-hong¹, SHI Yu¹, LIU Shun-li¹, YAN Fu-feng², FENG Xiao-zhong²

(1. He'nan Provincial Key Lab. of Surface & Interface, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Cuprous oxide/Graphene ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$) nano composites was prepared by the hydrothermal method and assembled simulation cell with the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ Nanocomposite material as negative electrode. The structure and morphology of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ were tested by the X-ray diffraction and scanning electronic microscope, respectively. Moreover, the charge and discharge performance were studied by the charge and discharge tester. After Cu_2O was composite with graphene, it original cubic structure was kept. The morphology of the Cu_2O , however, was changed from globosity to cubcity with the variation of preparation conditions. The globular Cu_2O grows well-proportioned on the surface of graphene in the composites of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$. The results demonstrated that the graphene could enhance the charge and discharge performance of Cu_2O nanomaterial.

Key words: graphene; Cu_2O ; nano composites material; charge and discharge performance

收稿日期: 2013-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51173172)

作者简介: 张治红 (1975-), 女, 河南省周口市人, 郑州轻工业学院教授, 博士, 主要研究方向为功能高分子材料.

0 引言

2004年,K. S. Novoselov等^[1]以石墨为原料,通过微机械力剥离法得到一系列叫作二维原子石墨烯的制备与性质晶体的新材料——石墨烯.石墨烯是由碳原子按正六边形紧密排列成蜂窝状晶格的单层二维平面结构,在石墨烯平面内,每个碳原子以 sp^2 杂化,在强 σ 键及 π 键作用下与邻近的碳原子相连,这种强C—C相互作用使得石墨烯具有优异的力学性能^[2],实验证明,石墨烯的强度是钢铁的100倍以上^[3],硬度超过了天然钻石.由于平面内存在着 π 轨道,电子在晶体中可以自由移动,使其具有十分优异的电子传输性能.石墨烯的电子运动速度可达 $15\,000\text{ cm}/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[4],相当于光速的 $1/300$,大大超过了在一般导体中的运动速度.除此,石墨烯以其独特的结构,使其还具有特殊的光学性质、高理论比表面积($2\,600\text{ m}^2/\text{g}$)^[5]及突出的导热性能($3\,000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)等一系列的优异性能.与碳纳米管相比,石墨烯的主要性能指标均与之相当甚至更好,并且石墨烯制备成本较低、来源丰富,易于大量生产^[6-8].石墨烯的出现无疑为纳米复合材料技术带来了新的变革.

纳米 Cu_2O 是一种铜缺位p型半导体,直接禁带为 $1.8\sim 2.2\text{ eV}$ 的半导体材料,具有独特的光学和磁学性质^[9-11]. Cu_2O 在光能转化、催化、探测器等方面得到广泛应用.纳米复合材料不仅具有普通复合材料的基本性能,而且还具备纳米材料的表面效应、量子尺寸效应,从而产生许多其他特异性能.本文拟采用水热法制备石墨烯与 Cu_2O 纳米粒子的复合,以改善其电化学性能.

1 实验

1.1 原料

$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$),天津市科密欧化学试剂有限公司产; NaOH ($\geq 96\%$),无水葡萄糖(分析纯),硝酸钠($\geq 99.0\%$),十二烷基硫酸钠(分析纯),无水乙醇(99.7%),天津市风船化学试剂有限公司产;盐酸($36\%\sim 38\%$),洛阳市化学试剂厂产;硫酸($95\%\sim 98\%$),开封市芳晶化学试剂有限公司产;抗坏血酸钠(分析纯),石墨粉($\geq 99.8\%$,阿拉丁试剂),高锰酸钾($\geq 99.5\%$),天津兴华化工一厂产.

1.2 纳米 Cu_2O 的制备

纳米 Cu_2O 的制备如图1所示.分别称取 $0.002\,5\text{ g CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.095\,2\text{ g}$ 十二烷基硫酸钠(SDS)加入到 50 mL 的小烧杯中,加 10 mL 去离子水混合,向混合液中加入 $0.009\,9\text{ g}$ 抗坏血酸钠(SA),磁力搅拌 30 s ,之后再向其中加入 0.02 g NaOH ,搅拌 30 s ,室温下静置 2 h ,标记为溶液A;用 9 mL 去离子水配制相同浓度的 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和SDS的混合溶液,用移液管从溶液A中移取 1 mL 到混合溶液中,加入 $0.009\,9\text{ g SA}$ 和 0.02 g NaOH ,磁力搅拌,室温静置 2 h ,标记为溶液B;以此类推,得到溶液C、D、E和F.

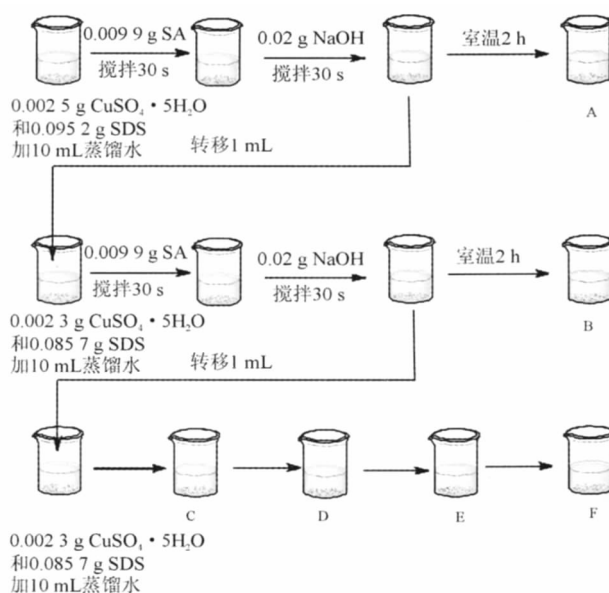


图1 纳米 Cu_2O 的制备

1.3 氧化石墨烯和石墨烯的制备

本实验主要采用氧化还原的方法制备石墨烯.首先,称取石墨 2 g ,硝酸钠 1.6 g ,量取 100 mL 浓硫酸加入 250 mL 三颈瓶中,冰浴搅拌,称取 9 g 高锰酸钾,缓慢加入上述混合液中,反应 120 h ;然后,将反应产物转移到 $1\,000\text{ mL}$ 烧杯中,用 5% 的盐酸(HCl)洗涤,静止分层,洗 $3\sim 5$ 次;最后,离心,水洗,直到没有硫酸根离子(SO_4^{2-}),用氨水调节 pH 到中性或偏碱性,将产物分成 2 份,分别放在 $1\,000\text{ mL}$ 的烧杯中,加水至 900 mL ,超声 5 h ,得氧化石墨烯.还原氧化石墨烯,加入 15 mL 水合肼,常温下还原,抽滤,干燥,制备出石墨烯.

1.4 Cu_2O 与石墨烯复合物的制备

首先,称取 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.075 g ,SDS 3.85 g ,氧化石墨烯 0.03 g ,倒入烧杯中,加超纯水 300 mL ,

超声 1 h; 然后, 放在磁力搅拌器上, 选大号转子, 剧烈磁搅. 量取抗坏血酸钠 (0.2 mol/L) 10 mL, 加入烧杯中; 最后, 量取 NaOH (1 mol/L) 15 mL, 加入烧杯中, 继续搅拌 2 h, 发现烧杯内呈现橙黄色液体, 停止搅拌, 取出转子, 静置分层. 用超纯水洗 3—5 次, 60 °C 真空干燥得 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料.

1.5 模拟电池组装和性能测试

本实验将 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料所制的电极片做负极, 用金属锂片做对电极及参比电极, 美国产聚丙烯微孔膜 (Cellgard2400) 为隔膜, 1 mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯 (EC) + 二甲基碳酸酯 (DMC) (EC 与 DMC 的体积比为 1:1) 的溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱里组装成 CR2016 型密封扣式电池. 电池的充放电循环测试是在 CT2001A 型 LAND 电池测试系统上进行, 电池的充电方式采用恒流充电、放电方式采用恒流放电.

1.6 材料的结构和形貌表征

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD, 德国 Bruker 产) 对纳米 Cu_2O 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 进行结构测试, 采用 JSM6490 扫描电子显微镜 (SEM, 日本 JEOL 产) 和透射电子显微镜 (TEM, 日本 JEOL 产) 对纳米 Cu_2O 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 进行形貌表征.

2 结果与讨论

2.1 Cu_2O 结构和形貌表征

液相法制备的 Cu_2O 的 XRD 见图 2. 从图中可以看出, 5 个主要的峰分别对应着 (110), (111), (200), (220) 和 (311) 5 个晶面, 比照 Cu_2O 标准谱图 (JCPDS no. 05—0667), 可以得出制得的产品为立方晶型的 Cu_2O , 晶格常数为 4.261×10^{-10} m. 图 3 为各种控制条件下 Cu_2O 的 SEM 图.

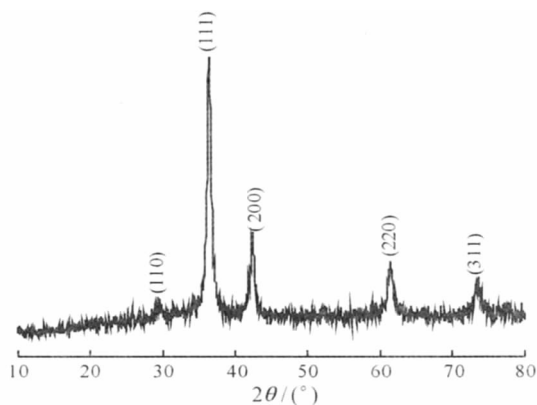


图 2 液相法制备的 Cu_2O 纳米粒子的 XRD 图

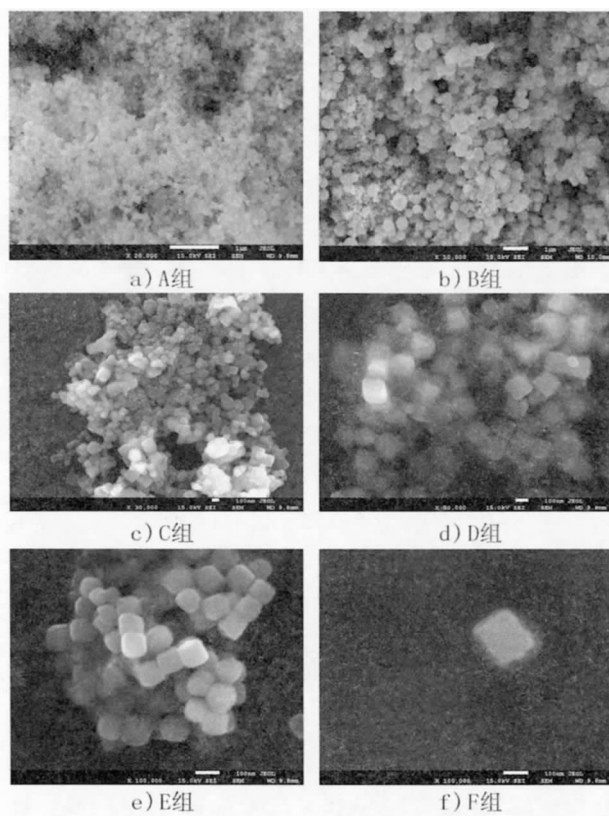


图 3 各种控制条件下 Cu_2O 溶液的 SEM 图

制备 Cu_2O 的过程中, 由于控制条件的变化, 制得的 Cu_2O 的形貌也逐渐发生变化. 从图 3 可以看出, 合成的 6 组 Cu_2O 随着从 A 组到 F 组制备条件的变化由球状晶体逐渐转变为立方体晶体, 且立方体形状均匀, 结构规整, 立方体尺寸逐渐变大.

2.2 石墨烯结构和形貌表征

拉曼光谱是识别碳原子 sp^2 和 sp^3 杂化 (在石墨、金刚石型碳、金刚石、多芳烃化合物、富勒烯或碳纳米管中) 的强大探测工具. 由于碳的同素异形体在拉曼光谱下电子能带的变化有各自独特的特征, 通常 D, G 和 2D 峰的位置在 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} 和 2700 cm^{-1} . 从这些特征峰可以确定石墨烯的层数、应变效应、掺杂量、温度效应和缺陷. G 带在 1580 cm^{-1} 附近因为 sp^2 轨道碳原子的面内振动, 然而 2D 带几乎是 D 带振动频率的 2 倍, 这主要是起源于二阶拉曼散射过程. D 带的出现主要是由于石墨烯存在原子排列紊乱或边缘效应、褶皱和电荷漩涡. 图 4 是石墨烯的拉曼光谱图. 由图 4 可知, 拉曼峰在 1348 cm^{-1} (D 峰), 1583 cm^{-1} (G 峰), 2671 cm^{-1} (2D 峰), 2914 cm^{-1} (D + G 峰) 都有明显的吸收, 可以确定合成了石墨烯, 但由于拉

曼光谱图中有 D 峰,所合成的石墨烯存在一些缺陷。

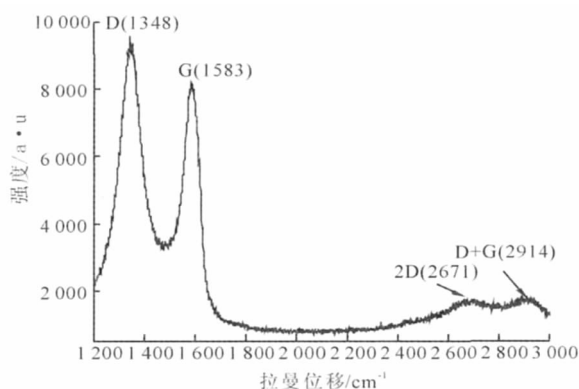


图4 石墨烯的拉曼光谱图

为进一步确定石墨烯的结构及形貌,测试了石墨烯的扫描电子显微镜图 SEM. 图 5a) 为石墨烯的 SEM 图. 由图可知,石墨烯卷曲如同弄皱的纸张一样,表面光滑,呈二维碳纳米结构,石墨烯在边缘处有褶皱,存在一定的缺陷,不是理想状态中的平整形貌. 同时,利用 TEM 分析所制备石墨烯样品的形貌,图 5b) 是石墨烯的 TEM 图. 由图可知,整体上石墨烯形貌是卷曲的片状,出现褶皱起伏的片层结构,这与石墨烯的 SEM 图以及拉曼光谱图的分析吻合。

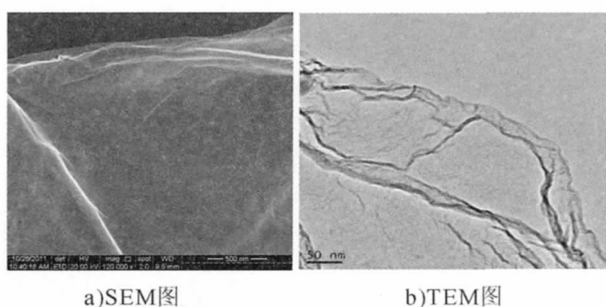


图5 石墨烯的 SEM 和 TEM 图

2.3 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料的结构和性能表征

图 6 为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料样品的 XRD 图谱,图中显示,在 2θ 值为 29.6° , 36.44° , 42.32° , 61.4° , 73.52° , 77.4° 峰处分别对应结晶 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 的 110, 111, 200, 220, 311 和 222 各个晶面. 与图 2 对比可知复合后的 Cu_2O 的晶型基本没有发生变化。

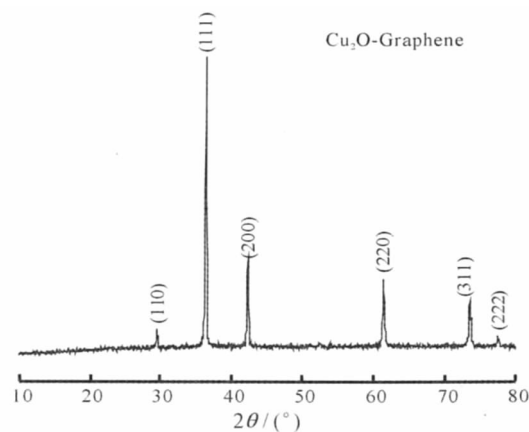


图6 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料样品的 XRD 图

图 7 为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料的 SEM 图谱. 由图可以看出, Cu_2O 在石墨烯表面分布较均匀, Cu_2O 呈现为圆球状,直径约为 200 nm,与制备的纳米 Cu_2O 单体 A 形貌相似。

2.4 电化学性能测试

图 8 为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料的放电比容量与库仑效率曲线. 由图可以看出,随着循环次数的增多,放电比容量逐渐减小,但是库仑效率却逐渐保持稳定,保持在 95% 以上,说明随着充放电循环的进行,容量损失率逐渐降低,没有出现大的波动,但是,从放电比容量与循环次数的关系曲线上可以看出,放电比容量首先迅速下降,说明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 体系材料开始容量衰减较高,后来趋于平稳。

图 9 为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料的充放电曲线,首次放电比容量是 803.9 mAh/g,二次放电比容量降至

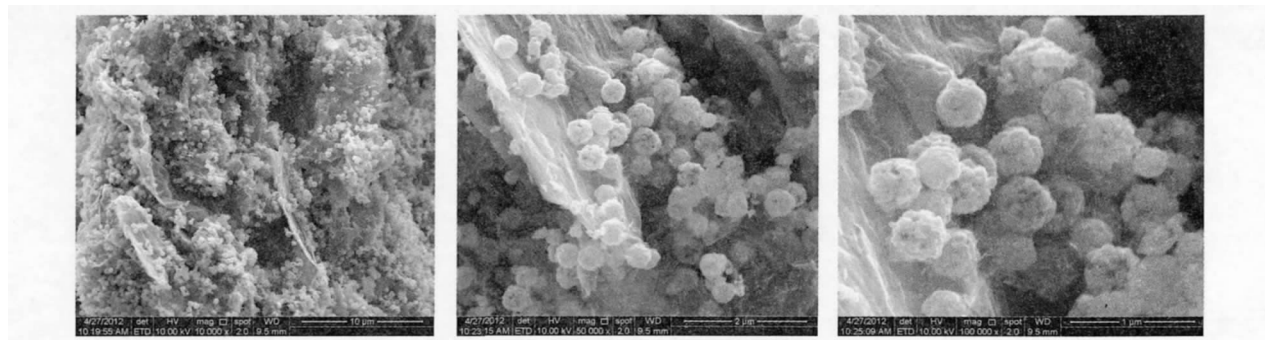
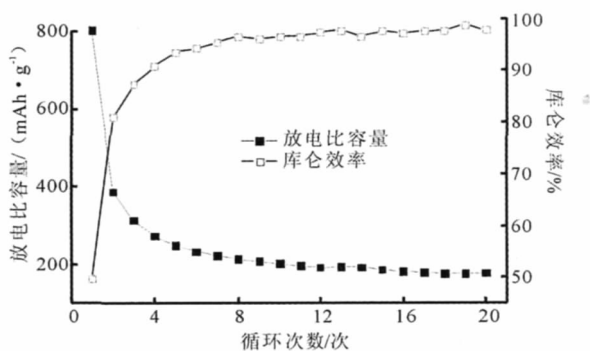
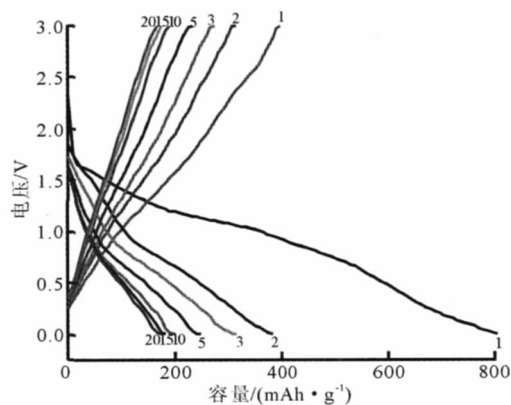


图7 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料的 SEM 图

图8 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料放电比容量与库仑效率曲线图9 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 充放电曲线图

388.3 mAh/g, 二次放电比容量与初次放电比容量之比约为 48.3%; 10 次循环后容量为 214.2 mAh/g, 10 次循环后容量为初次放电容量的 26.6%; 20 次循环后容量为 177.6 mAh/g, 20 次循环后容量为初次放电容量的 22.1%。

3 结论

通过水热法合成 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料, 由 X-射线衍射 (XRD) 图谱分析表明: 制备的 Cu_2O 是立方晶型的, 而 Cu_2O 与石墨烯复合后仍然保持了原来的晶体结构。扫描电子显微镜和透射电子扫描显微镜图显示: Cu_2O 晶体随着制备条件的变化, 晶体形貌发生变化, 从球状逐渐变化为立方体状, 尺

寸逐渐变大; $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料中 Cu_2O 呈球状生长在石墨烯表面, 分布比较均匀。对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 复合材料进行充放电性能测试显示: 经过 20 次充放电, 电池的放电比容量呈下降趋势, 并逐渐趋于平衡, 第 20 次放电比容量是初次放电比容量的 22.1%; 电池的库伦效率从第 8 次充放电开始稳定在 95% 以上。

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: 666.
- [2] Stankovich S, Dikin D A, Domment G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. Nature, 2006, 442: 282.
- [3] Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321: 385.
- [4] Zhang Y B, Tan Y W, Stromer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene [J]. Nature, 2005, 438: 201.
- [5] Chae H K, Siberio-Perez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. Nature, 2004, 427: 523.
- [6] Fu Q, Bao X H. Progress in graphene chemistry [J]. Chinese Sci Bull, 2009, 54: 2657.
- [7] Kuilla T, Bhadra S. Recent advances in graphene based polymer composites [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35: 1350.
- [8] Ruiz-Hitzky E, Darder M, Fernandes F M, et al. Supported graphene from natural resources: easy preparation and applications [J]. Adv Mater, 2011, 23: 5250.
- [9] Alivisatos A P, Johnson K P, Peng X, et al. Organization of nanocrystal molecules' using DNA [J]. Science, 1996, 271: 933.
- [10] Poizat P, Laruelle S, Gurgeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for Lithium-ion batteries [J]. Nature, 2000, 407: 496.
- [11] Li X D, Gao H S, Murphy C J, et al. Nanoindentation of Cu_2O Nanocubes [J]. Nano Letters, 2004 (4): 1903.