

2014中国超级电容器年会 北京

新型石墨烯基超级电容器电极材料开发

*Novel Graphene-based Supercapacitor
Electrode Materials*

苏方远 谢莉婧 陈成猛

sufangyuan@sxicc.ac.cn



中国科学院山西煤炭化学研究所

Institute of Coal Chemistry, CAS

2014/12/16

内容提要

一、煤化所石墨烯中试技术进展

二、石墨烯/Co₃O₄//石墨烯/活性炭电容器研发

三、感谢



中国科学院山西煤炭化学研究所

Since 1954

办公楼



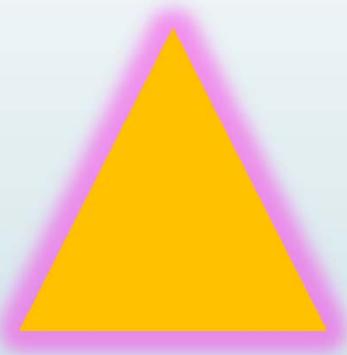
中科院炭材料重点实验室



中科院山西煤化所石墨烯中试



中科院煤化所
ICC-CAS
技术

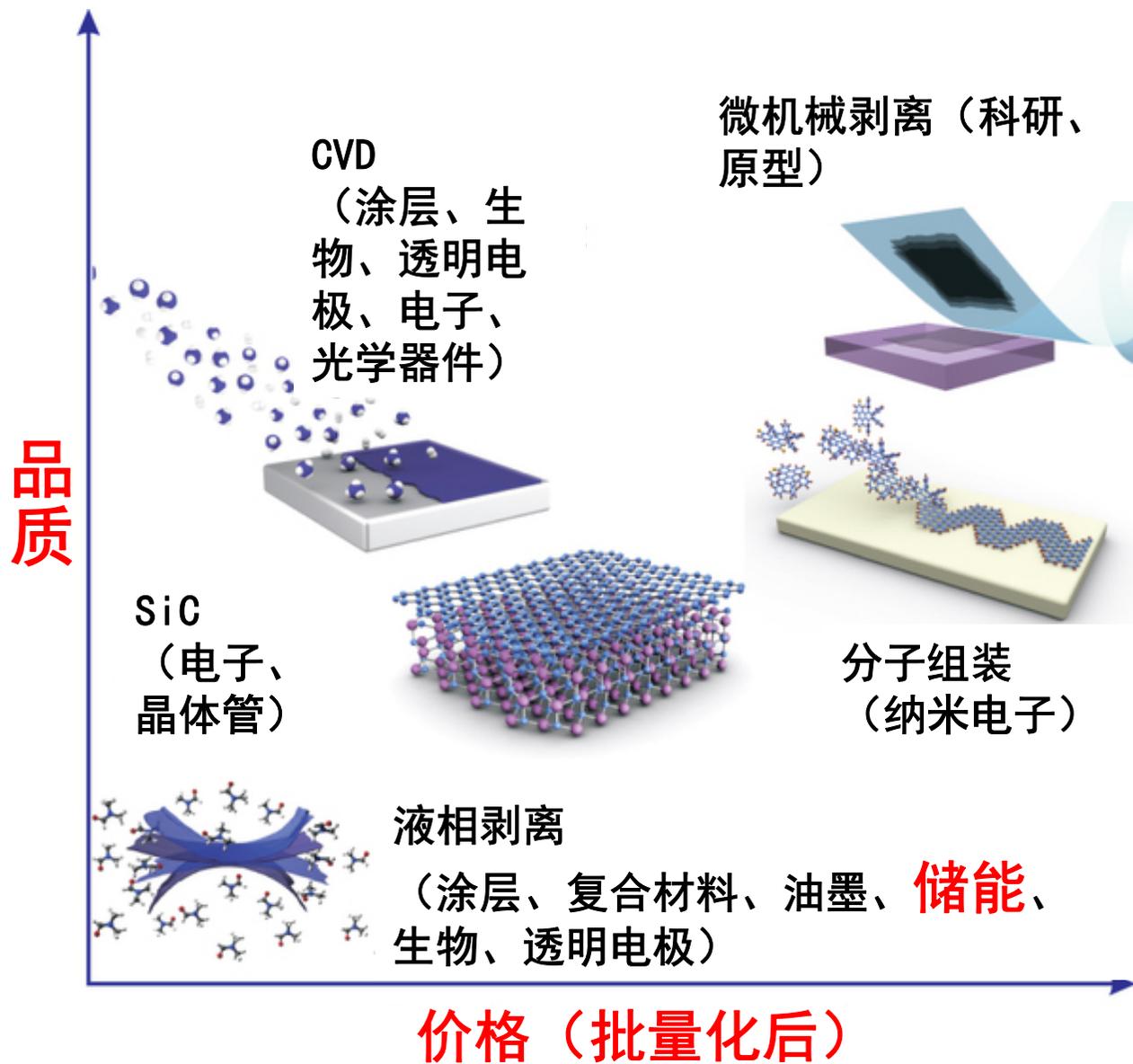


2000万



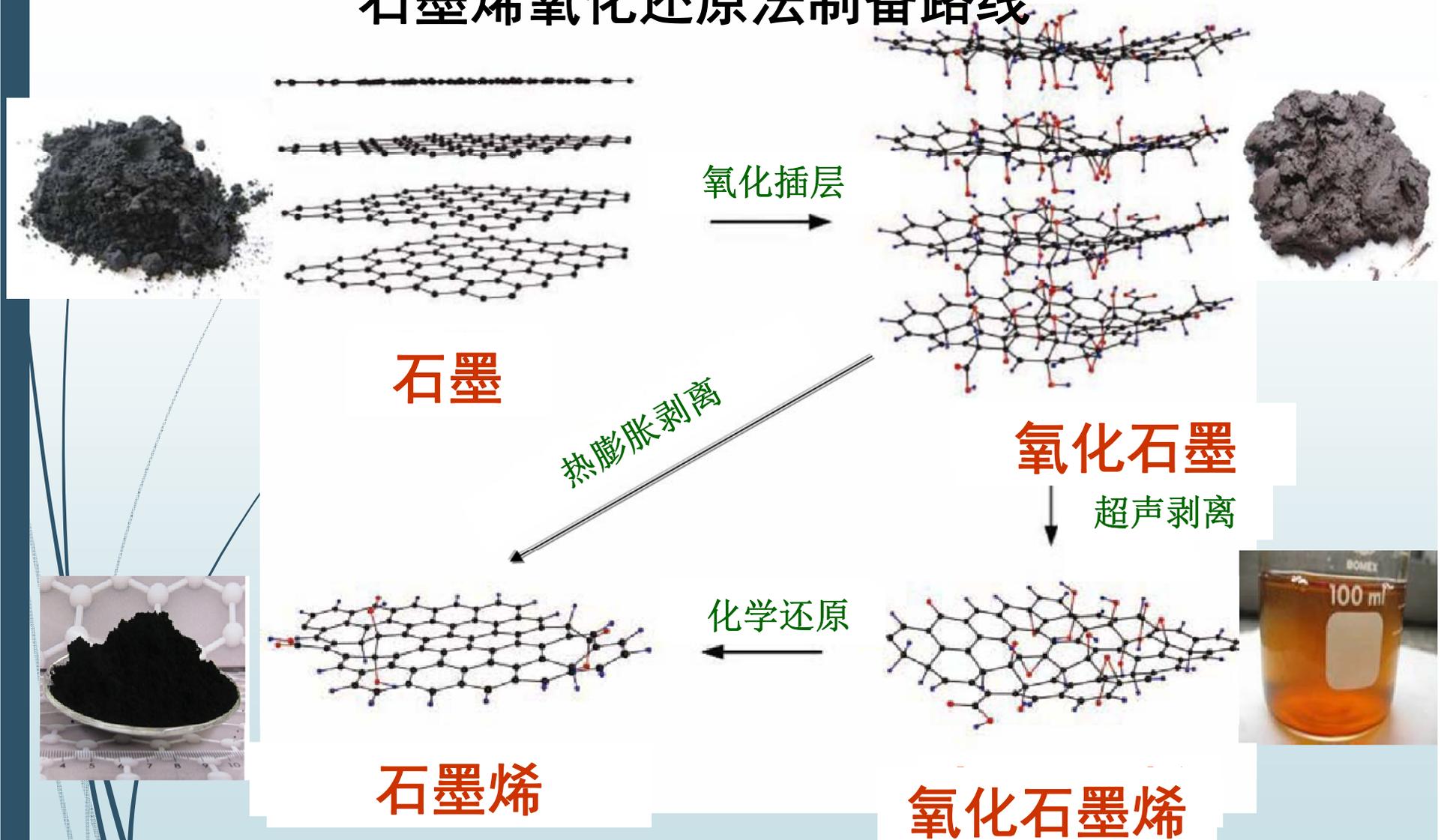
太原市政府 500万

不同方法所制石墨烯性价比与应用领域



对**石墨**原料液相剥离是面向储能应用的唯一规模化途径

石墨烯氧化还原法制备路线



特性： 技术简单、容易量产

缺点： 氧化过程会破坏基本结构、降低电学和光学特性

适用范围： 添加剂、电池材料、复合材料、滤芯材料等

石墨烯化学法规模化生产之路

2013年9月生产线建成，目前合成、纯化、干燥和膨化四个主体工艺段已完成调试，实现全线贯通。

2013.9



500 m²

中试示范线: 1-2 kg/day

2012.8



80 m²

小试平台: 200 g/day

自2007年



实验室规模: 20 g/day

2012年调试



氧化石墨/石墨烯粉体



高纯氧化石墨水溶胶

500公斤/年石墨烯中试示范线



安全生产、规范运行、全面自动化、持续的工艺装备改进

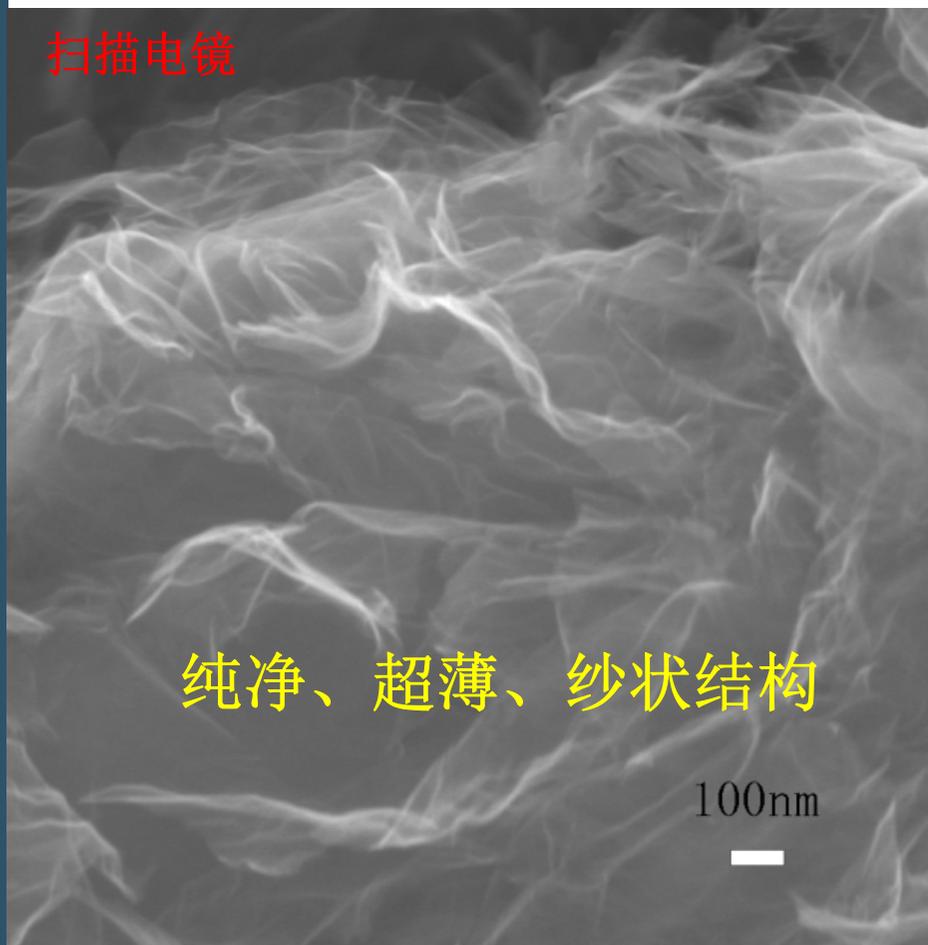
批量化石墨烯产品



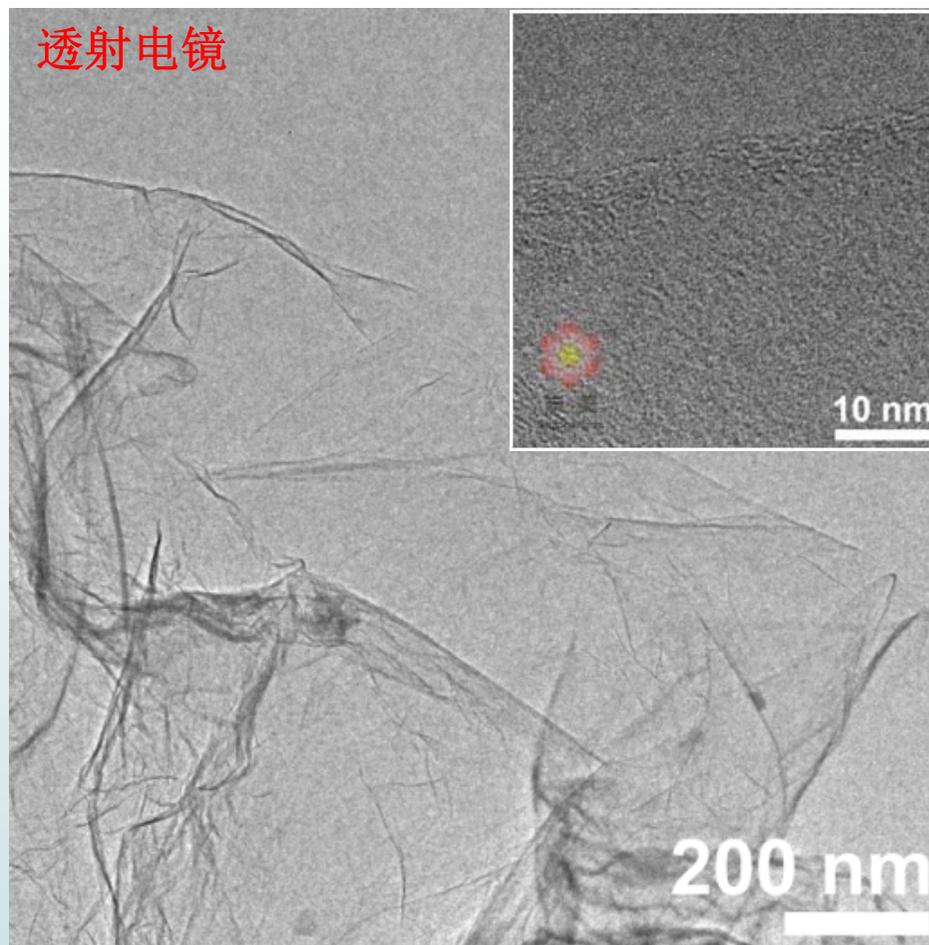
批量化石墨烯供应为超级电容器研发提供了核心原料保障

石墨烯微观结构和性能参数

扫描电镜



透射电镜



检测项目	参数
平均纯度(扣除灰分, wt%)	> 99.8
比表面积 (BET法, m ² /g)	600~800
堆积密度 (g/L)	3~4
平均层数	~4

累计访问：10,000余次

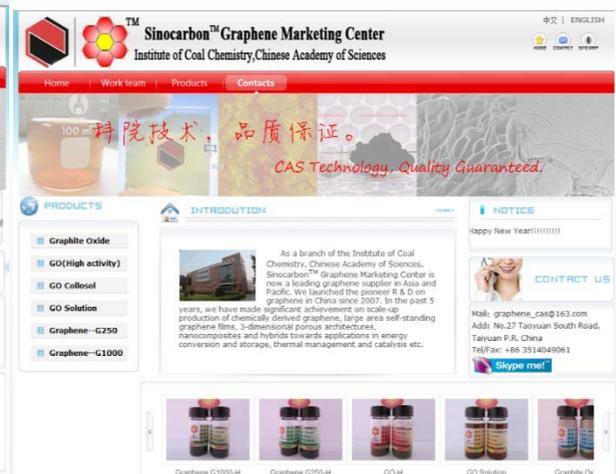


课题组网站

市场推广



中文网站



英文网站

合计印发：1,000余本



宣传册



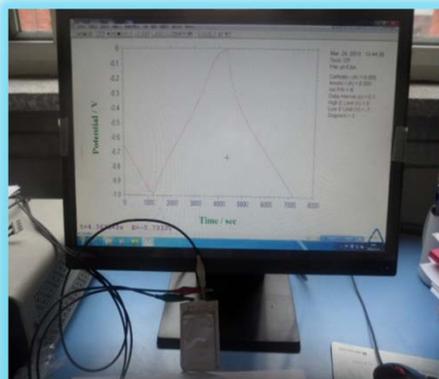
论文集



产品册

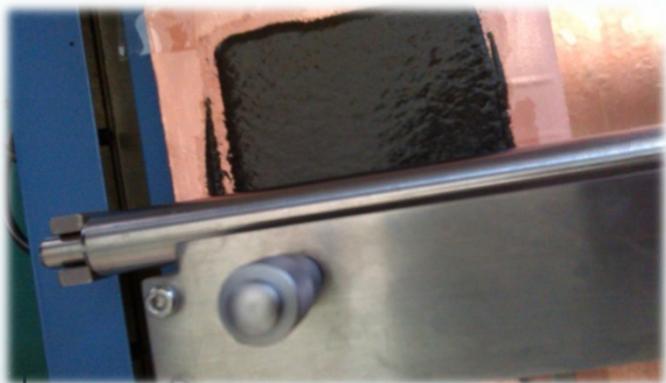
自2009年，煤化所科研级石墨烯已供国内外200余家科研院所与企业。因品质过硬、质量稳定，炭美™石墨烯赢得良好市场信誉。

超级电容器组装/测试平台



料要成材、材要成器、器要能用。
煤化所已打通原料-材料-器件的实验室创新链。

超级电容器工艺突破



涂布



卷绕



极片



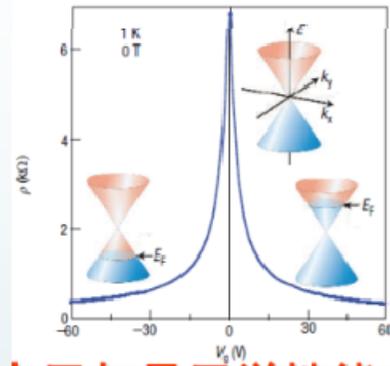
各类器件

团队先后突破制浆、涂布、注液和封装的超级电容器实验室组装技术，为项目实施奠定良好基础。

二、石墨烯/ Co_3O_4 //石墨烯/活性炭电容器

石墨烯：结构与性质

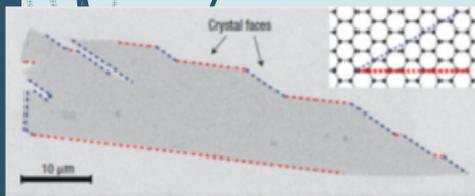
The Rise of Graphene, Since 2004, Manchester UK



电子与量子学性能

- 高电子迁移率
- 量子霍尔效应
- 量子隧穿
- 开关效应
-

Novoselov KS, et al. *Science* 306, 666 (2004)

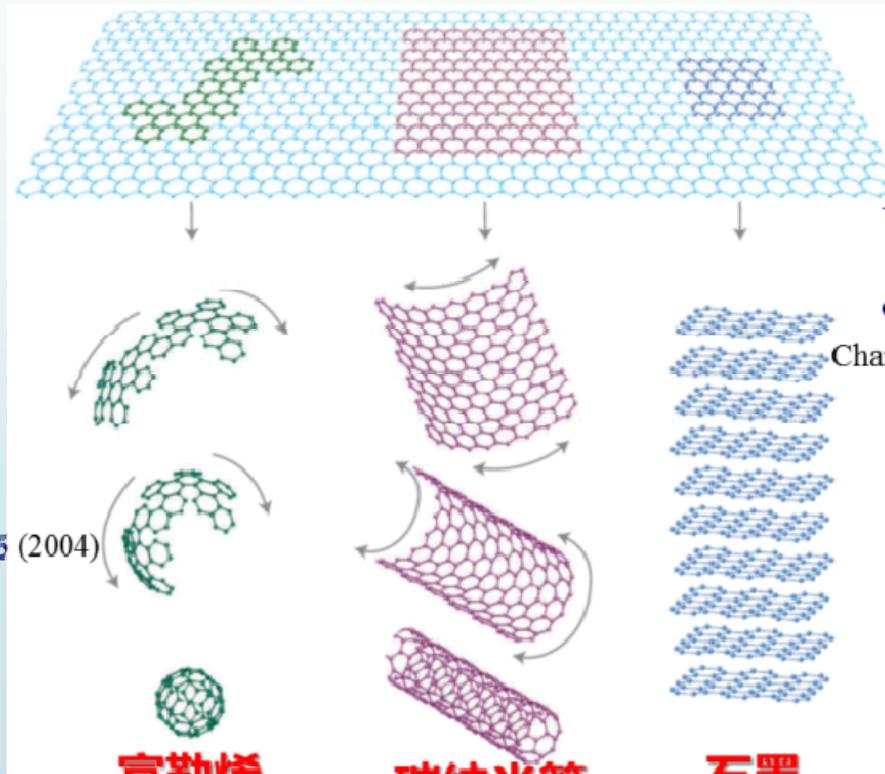


巨大比表面积

理论可达2630 m²/g

Stoller MD, et al. *Nano Letters* 8, 3498 (2008)

石墨烯

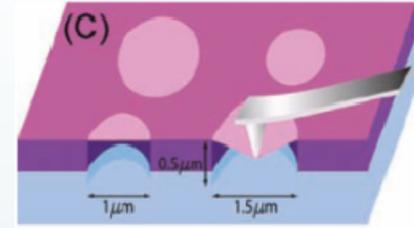


富勒烯

碳纳米管

石墨

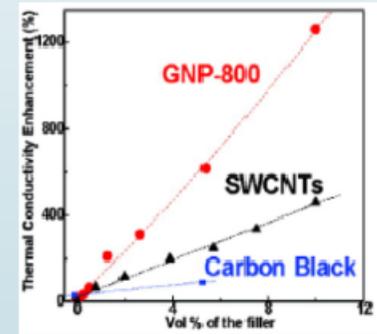
A.K. Geim, et al. *Nature materials* 6,183 (2007)



力学性能

世界上强度最高物质
($E=1.0 \pm 0.1$ TPa,
 $\sigma_{\text{int}}^{2D} = 42 \pm 4$ N m⁻¹)

Changgu Lee, et al. *Science* 321, 385 (2008)



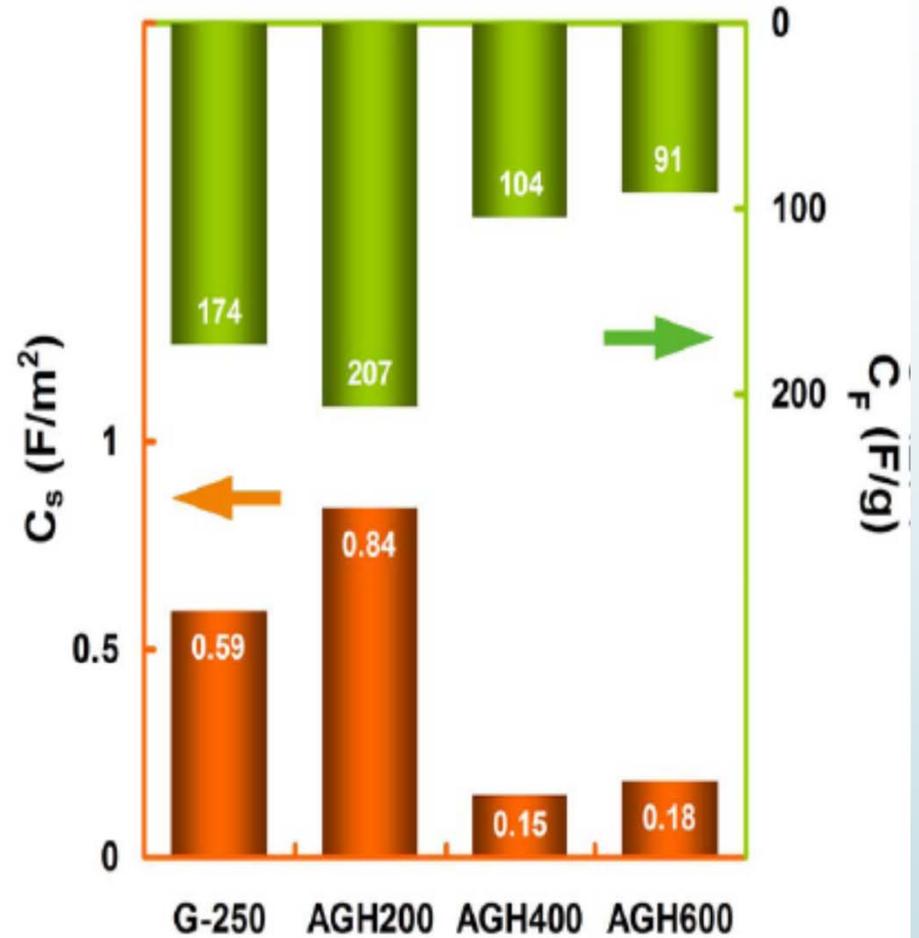
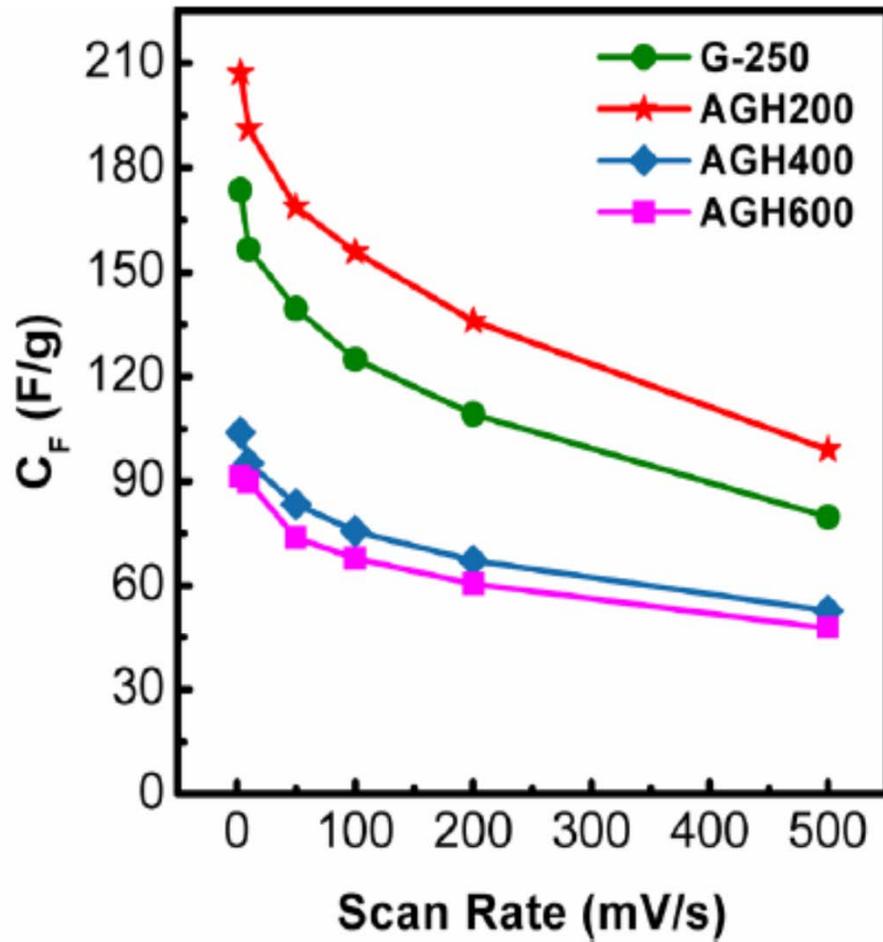
高热导率

$(4.84 \sim 5.30) \times 10^3$ Wm⁻¹K⁻¹

Balandin AA, et al. *Nano Letters* 8, 902 (2008)

石墨烯具有巨大比表面积、超高电导率等，是一种理想的超级电容器电极材料。

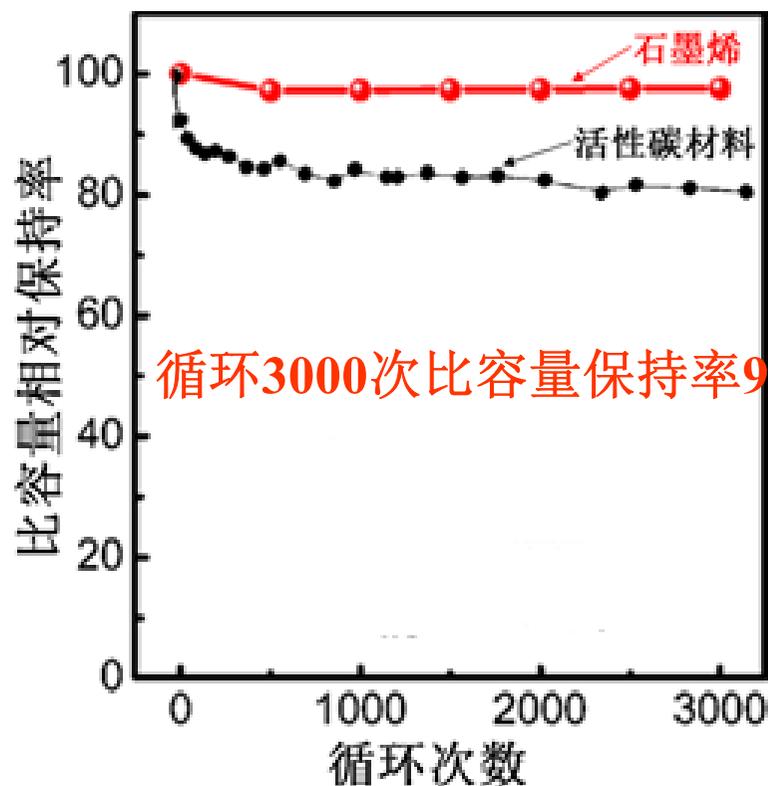
石墨烯的电容性能



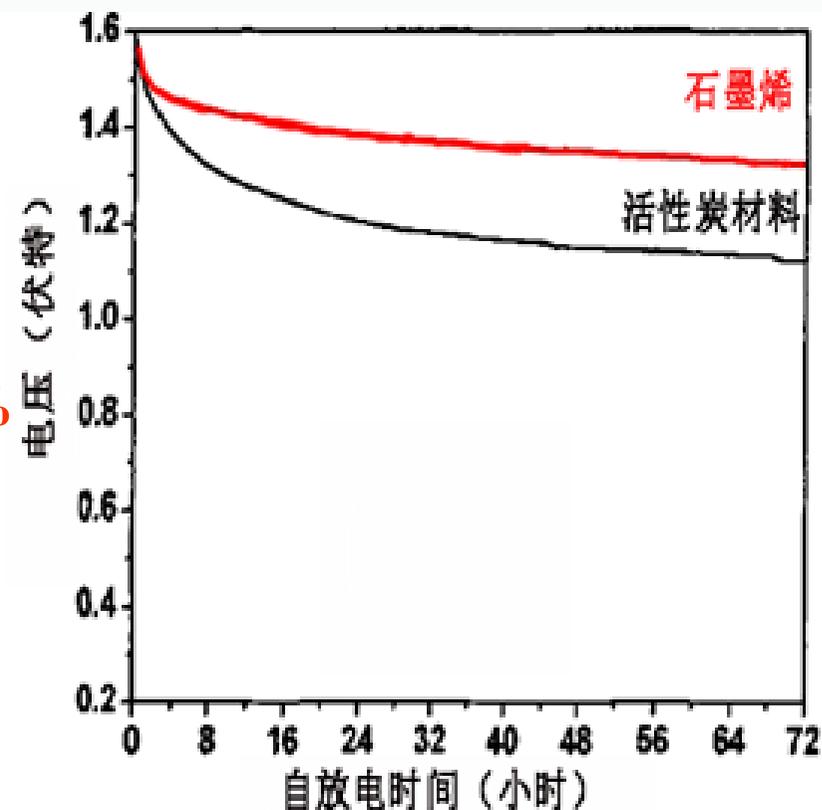
3 mV/s下比容量 207 F/g， 500 mV/s比容量保持率高达49 %

石墨烯与活性炭电化学性能比较

循环稳定性

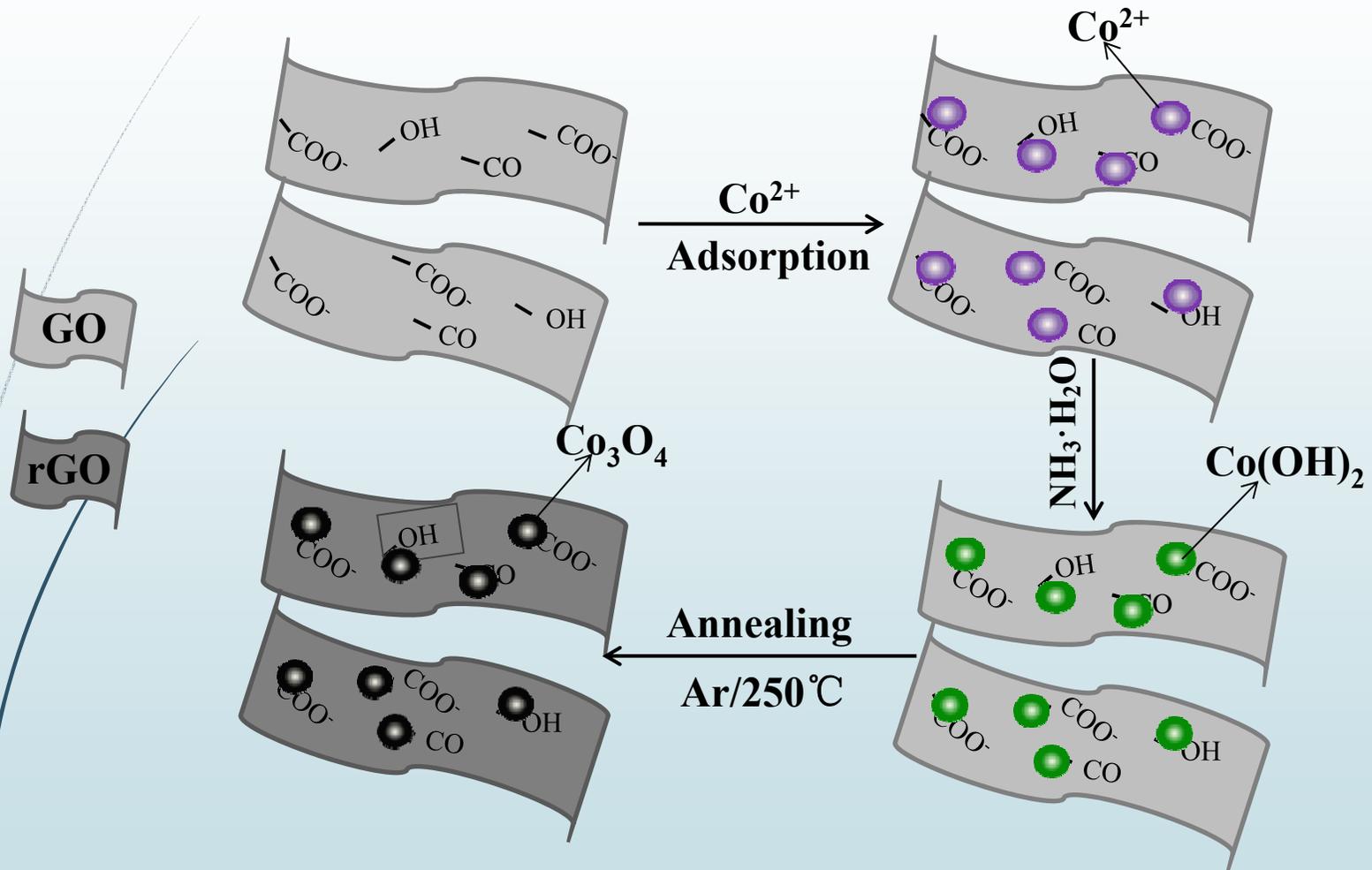


自放电性能

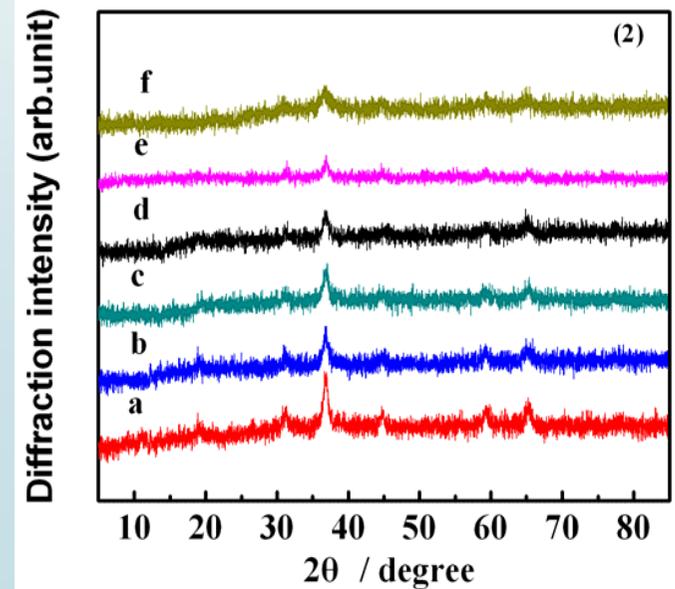
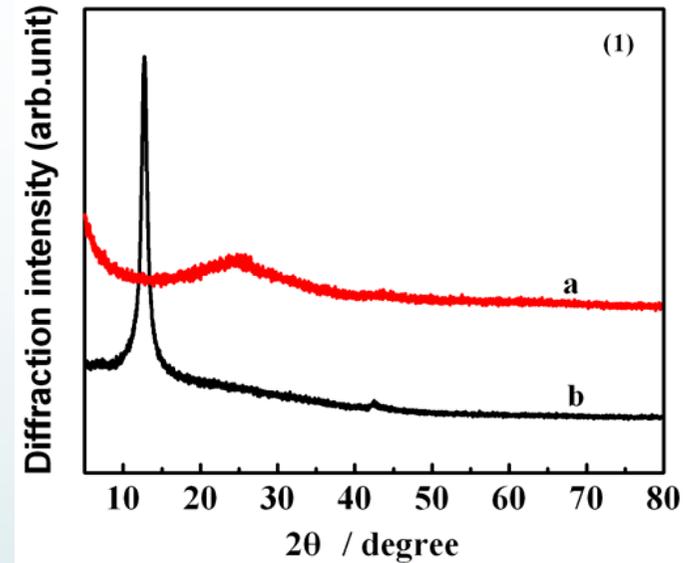
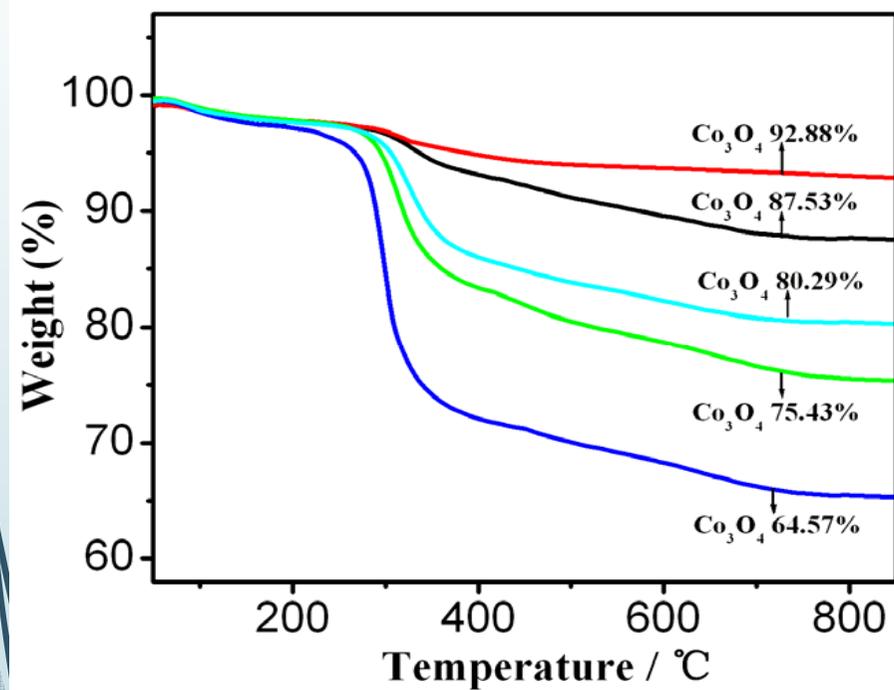


石墨烯材料的高导电和结构稳定性，使其超电器件在循环寿命和电量保持方面比活性炭具显著优势。

石墨烯/ Co_3O_4 复合材料

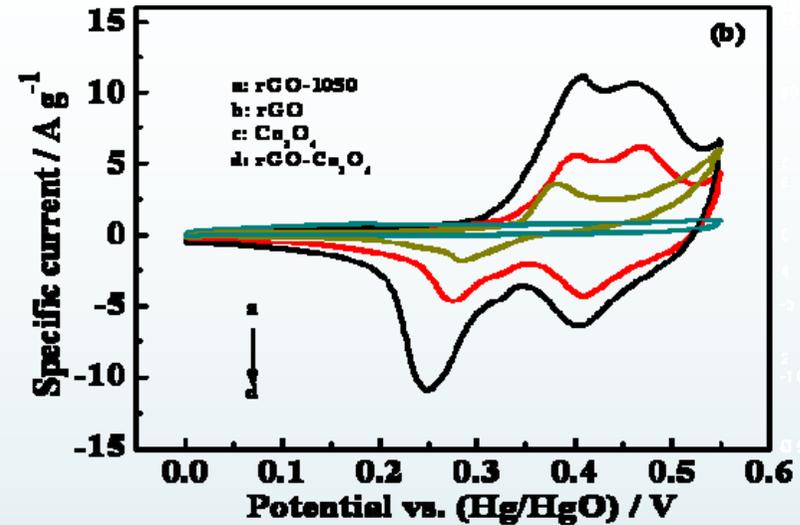
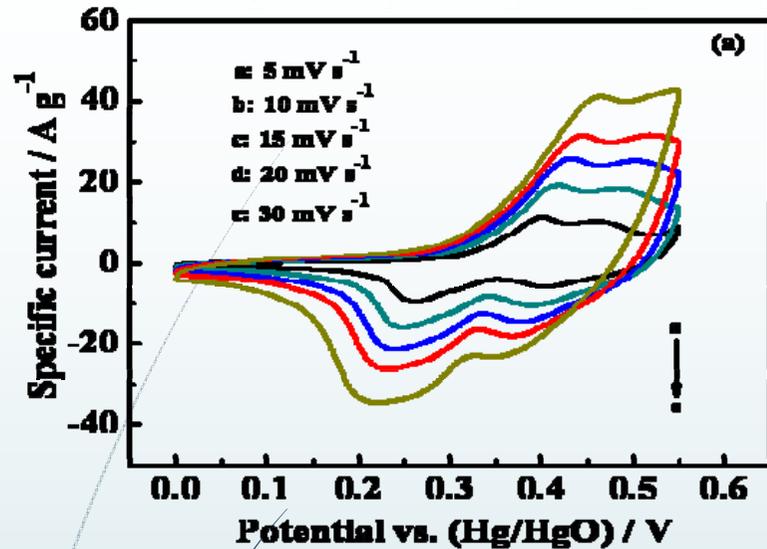


石墨烯/ Co_3O_4 复合材料



TG curves and XRD patterns of Co_3O_4 @rGO nanocomposites

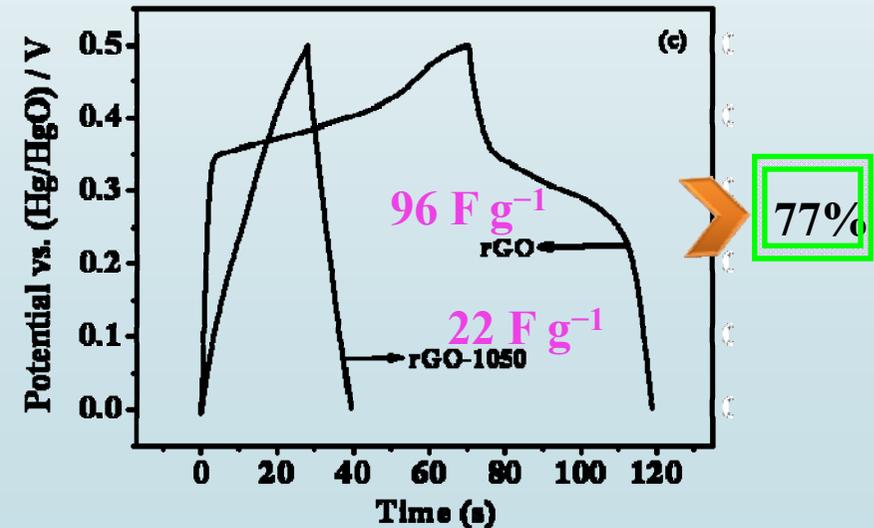
石墨烯/Co₃O₄复合材料



Cyclic voltammograms of (a) 80.3%Co₃O₄-19.7%rGO at different scan rates and (b) rGO-1050, rGO, 80.3%Co₃O₄-19.7%rGO nanocomposite

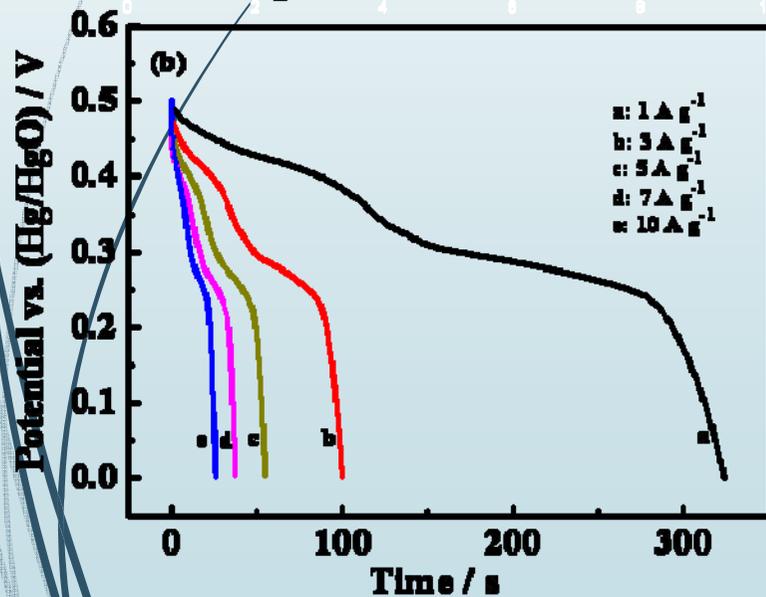
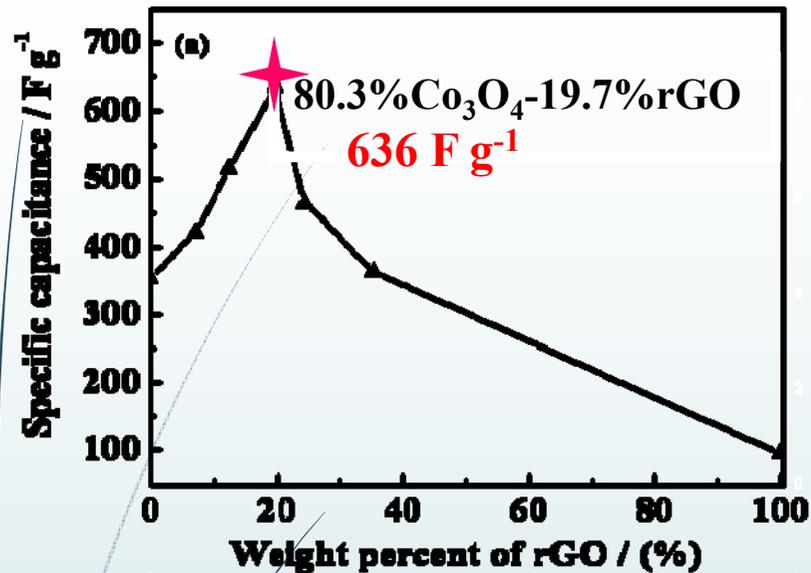
Table 1 Chemical composition of GO, rGO and rGO-1050

Sample	Chemical composition of (wt%)				
	C	H	O	N	S
GO	45.778	2.797	49.634	0.18	1.611
rGO	74.769	0.801	22.164	1.50	0.766
rGO-1050	96.577	0.262	0.489	0.80	1.872

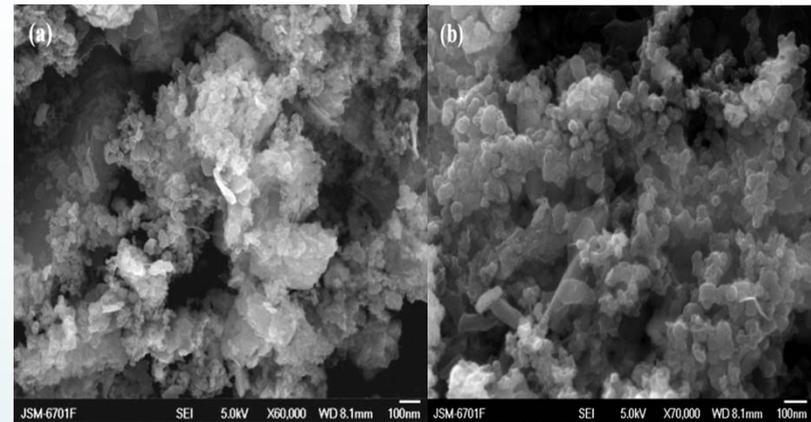


The galvanostatic charge/discharge curves of the rGO-1050 and rGO at a current density of 1 A g⁻¹

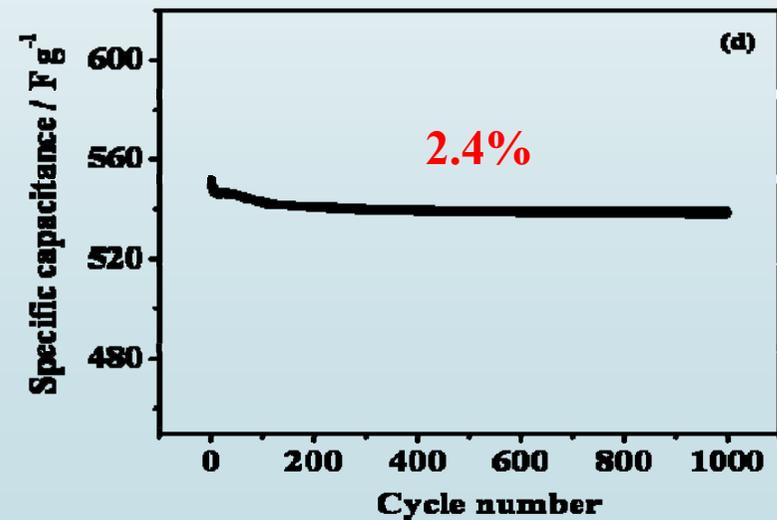
石墨烯/Co₃O₄复合材料



Specific capacitance vs. mass ratios of rGO to Co₃O₄(a), the discharge curves of the 80.3%Co₃O₄-19.7%rGO nanocomposite at different specific currents (b)



FESEM images of the electrode 80.3%Co₃O₄-19.7% rGO before (a) and after (b)1000 cycling test.

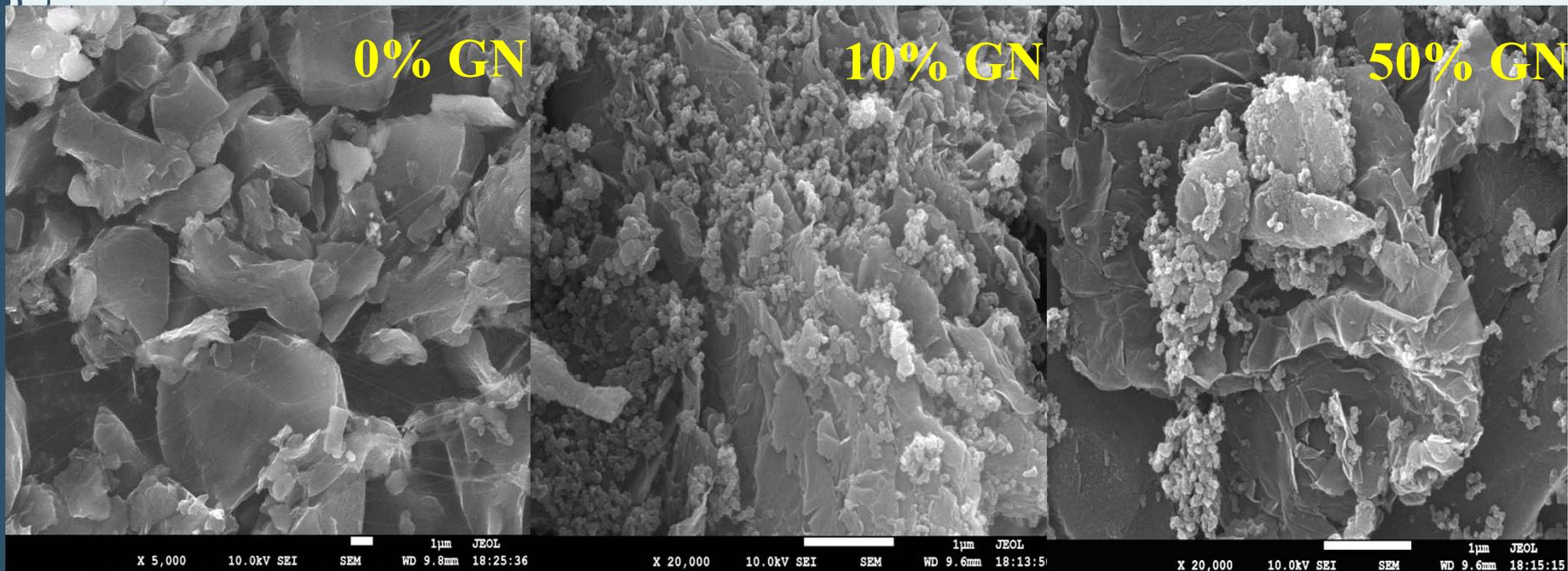


Cycle life data of the 80.3%Co₃O₄-19.7%rGO nanocomposite at a current density of 10 A g⁻¹.

石墨烯/活性炭复合材料

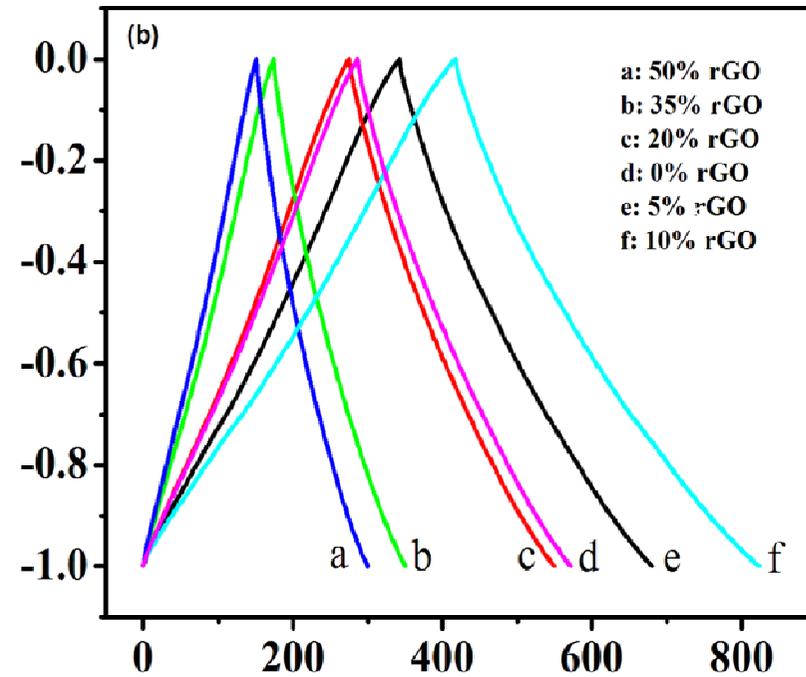
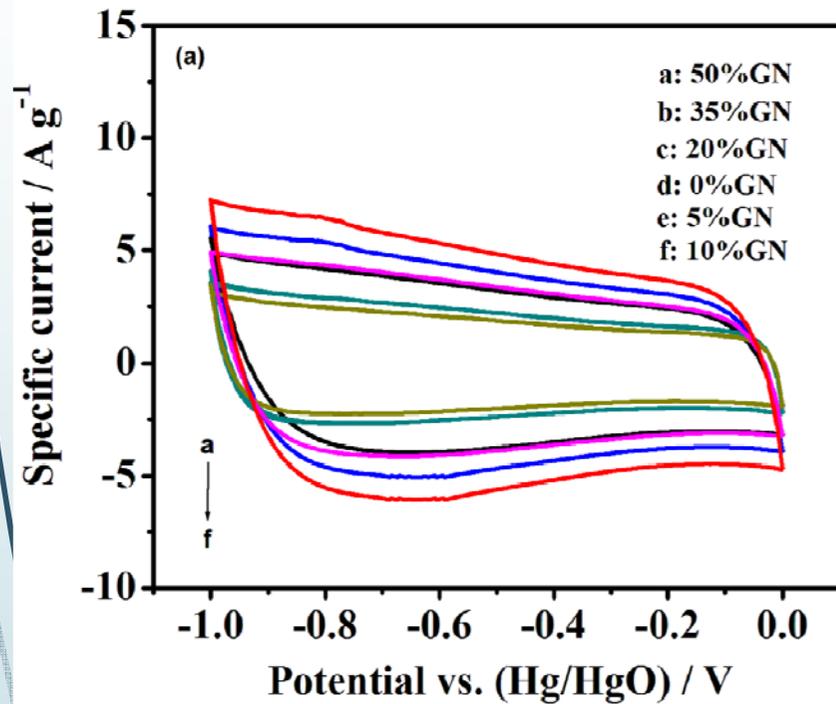
The BET specific surface area and conductivity of the negative samples

样品	0%	5%	10%	20%	35%	50%
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	2783	2567	2370	1985	1786	1307
κ (S cm^{-1})	0.77	2.3	6.58	10.1	13.6	15.8



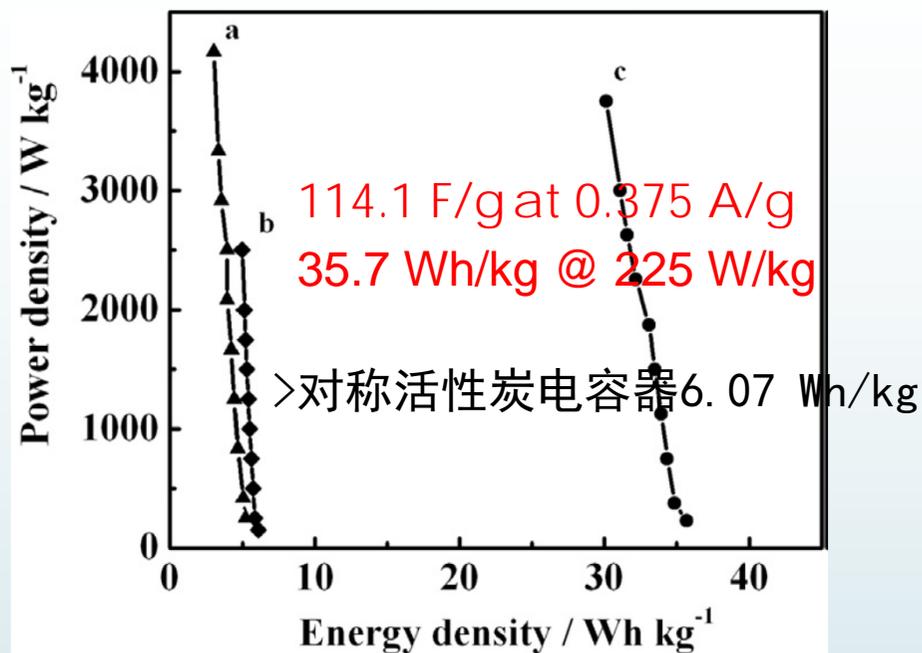
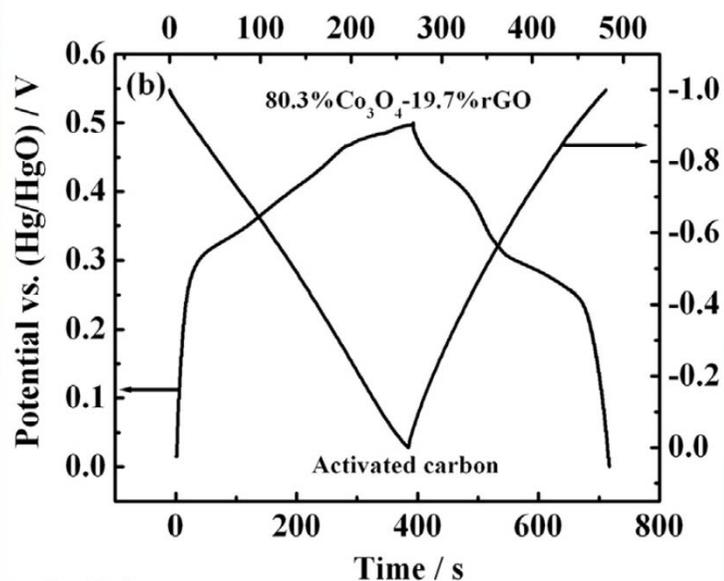
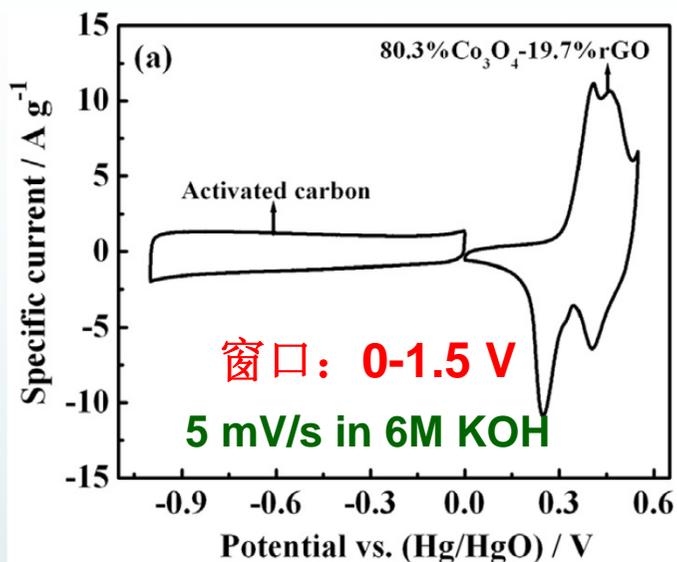
SEM images of the AC@GN samples with various GN content

石墨烯/活性炭复合材料



The cyclic voltammograms curves and the charge-discharge curves of the negative samples

Co₃O₄@石墨烯//活性炭非对称电容器



在电流密度为0.625 A/g 下, 1000次循环后其比容量保持率为95%

石墨烯的作用:

- 1、正极材料的导电填料→增强电子传导, 降低电极内阻 (功率性)
- 2、过渡金属颗粒层间阻隔剂→促进电解液浸润和离子扩散、提高循环稳定性

Acknowledgement



Institute of Coal Chemistry, CAS (Taiyuan)

► Prof. Wang MZ, Prof. Cai R, Kong QQ, Li X-M, Liu Z



Fritz Haber Institute of the Max Planck Society (Berlin)

► Dr. Su DS, Prof. Schlögl R.



Tsinghua University (Peking)

► Dr. Zhang Q



Tianjin University (→Tsinghua Univ., Shenzhen)

► Prof. Yang Q-H, Dr. Su F-Y



Institute of Metal Research, CAS (Shenyang)

► Prof. Su DS, Dr. Zhang BS, Prof. Li F



Dalian Institute of Chemical Physics, CAS

► Dr. Zhao X-C

Foundations



国家自然科学基金
基金委员会
National Natural Science
Foundation of China



中国科学院
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

Innovative Fund



山西煤销集团
SHANXI COAL SALE GROUP

Fund from Industry



Taiyuan Local
Government

Thanks for your attention!

 **ne Year Anniversary**
July 23, 2013 **Group 7**  **9**

