

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520100153674

UDC _____

廈門大學

博 士 学 位 论 文

基于石墨烯的功能化复合材料及其在储能
器件中的应用

Functionalized Composites based on Graphene and its
application in Energy Storage

魏志凯

指导教师姓名: 董全峰 教授

郑明森 副教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2013 年 6 月

论文答辩时间: 2013 年 6 月

学位授予日期: 2013 年 月

2013 年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(董全峰)课题(组)的研究成果,获得(董全峰)课题(组)经费或实验室的资助,在(董全峰)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名): 魏志凯

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）： 魏志凯

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

石墨烯独特的单原子层结构赋予其丰富而奇特的物理化学性质，使其在纳米电子器件，化学电源，太阳能电池，电子显示器，热/电传导器件和功能性复合材料中具有广泛的应用。

本文围绕石墨烯及其功能化复合材料，并对其在储能器件中的应用开展研究。主要内容如下：

1. 研究提出了大批量制备氧化石墨烯（GO）的新方法。通过对 Hummers 法的研究和改进，使用膨胀石墨取代常用的鳞片石墨材料进行氧化剥离，提高了单层 GO 的剥离效率和产量，简化了反应步骤，缩短了反应时间，可直接剥离得到单层 GO，无需经过超声剥离即可用于下一步复合材料的制备合成，为大量制备单层 GO 并用于复合材料的合成打下基础。

2. 采用原位方法制备了基于还原石墨烯（RGO）的复合材料，并研究了这些复合材料在锂硫电池，超级电容器和锂离子电池体系中的应用，取得较好的结果。

3. 开展基于新型高温处理石墨烯（MG）的复合材料的合成方法设计和研究，制备了 MG-S，MG-MnO，MG-MnO₂ 复合材料，分别研究这些复合材料在锂硫电池，锂离子电池，锂空气电池体系中的应用。研究表明，MG 石墨烯由于具有高电导率，高比表面积，高单层分散性等优点，作为导电骨架远优于 RGO 石墨烯骨架，其相应的复合材料所表现出的电化学性能均显著优于基于 RGO 的复合材料。

4. 针对石墨烯表面的氮元素掺杂以及氮掺杂石墨烯在储能方面的应用进行了初步的研究。通过三聚氰胺同氧化石墨烯的反应在石墨烯表面实现氮元素掺杂并同时阻止了石墨烯面对面的团聚现象，从而得到一种疏松多孔的三维氮掺杂石墨烯骨架材料。该骨架材料应用于锂硫电池体系获得良好的电化学性能表现。

关键词：石墨烯，纳米材料，复合材料，储能

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Since the first preparation of graphene in 2004, the single atom layer structure endows graphene with particular physical and chemical properties, and it has wide applications in nanoscale electronic devices, batteries, solar cells, electronic display, thermal/electric conduction devices and functional composite materials.

In this paper, we focused on graphene oxide and its functional composites, and carried out the researches on their applications in energy storage. The main contents are as follows:

1. We studied and put forward a novel method for the preparation of graphene oxide (GO) in large quantities. Based on the study and improvement of Hummers method, we replaced the common flake graphite by expanded graphite, and optimized the reaction conditions. Finally, we improved the exfoliation efficiency and yield of the single layer GO, simplified the reaction steps, shortened the reaction time, and we could directly obtain single layer GO by exfoliation (without the following ultrasonic treatment), which can be directly used for the synthesis of the graphene-based composites. This improvement laid the foundation for large scale synthesis of graphene and graphene-based composites.

2. Using in-situ synthesis methods, Graphene based composites were prepared from chemical reduced graphene oxide (RGO), and the application of these composites in lithium sulfur batteries, supercapacitors and Li-ion batteries have been studied, and good results have been obtained.

3. Synthesis method designing and researching has been launched based on the high temperature treated graphene (MG), the MG-S, MG-MnO, MG-MnO₂ composite has been synthesized and their application in lithium sulfur batteries, Li-ion batteries, lithium air batteries are studied respectively. The research results show that the MG graphene, due to its high conductivity, high specific surface area, and high monolayer dispersion and so on, was far superior to the RGO skeleton as a conductive skeleton.

The electrochemical performance of MG based composite was superior to the RGO based composite.

4. A pilot study has been done on the nitrogen doped graphene and its application in energy storage system. By the reaction of melamine and graphene oxide, nitrogen was modified on the graphene surface and the face-to-face aggregation was prevented meanwhile, which leads to a porous three-dimensional skeleton nitrogen-doped graphene structure. The as prepared material shows good electrochemical performance, when used in the lithium-sulfur battery.

Key words: graphene, nano materials, composites, energy storage

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目 录.....	V
TABLE OF CONTENT.....	XI
第一章 绪论	1
1.1 简介.....	1
1.2 石墨烯合成方法	2
1.2.1 石墨烯合成方法简介.....	2
1.2.2 机械剥离法.....	3
1.2.3 化学剥离.....	4
1.2.4 化学氧化剥离.....	6
1.2.5 刻蚀碳纳米管技术.....	9
1.2.6 外延生长法.....	10
1.2.7 化学气相沉积法.....	10
1.2.8 其他合成方法.....	12
1.2.9 石墨烯合成方法总结和展望.....	13
1.3 石墨烯在储能领域中的应用	14
1.3.1 背景介绍.....	14
1.3.2 石墨烯在超级电容器中的应用.....	17
1.3.3 石墨烯在锂离子电池中的应用.....	23

1.3.4 石墨烯在锂硫电池体系中的应用.....	26
1.3.5 石墨烯在锂-空气（锂-氧）电池体系中的应用.....	29
1.3.6 本论文的研究目的和研究内容.....	32
参考文献	34
第二章 实验原理和方法	46
2.1 实验所用试剂与材料	46
2.1.1 实验所用试剂清单.....	46
2.1.2 实验所用材料清单.....	50
2.2 材料表征方法和技术	50
2.2.1 热分析技术 ^[1-3]	50
2.2.2 X-射线粉末衍射技术 ^[4-6]	52
2.2.3 吸脱附法测试比表面积和孔结构 ^[7-12]	53
2.2.4 扫描电子显微镜 ^[13-15]	54
2.2.5 透射电子显微镜 ^[16-19]	55
2.2.6 X 射线光电子能谱 ^[20-22]	56
2.2.7 原子力显微镜技术 ^[23-27]	57
2.3 电化学方法原理与实验	58
2.3.1 实验电池制备.....	58
2.3.2 恒流充放电测试 ^[28-32]	59
2.3.3 循环伏安法 ^[33-34]	59
2.3.4 电化学交流阻抗法 ^[35-37]	60
参考文献	61
第三章 基于氧化石墨烯的复合材料研究	64

3.1 氧化石墨烯的制备和还原	64
3.1.1 氧化石墨烯的制备和表征.....	64
3.1.2 氧化石墨烯的还原和表征.....	68
3.2 化学还原石墨烯在锂硫电池体系中的应用	71
3.2.1 RGO-S 复合材料制备方法.....	72
3.2.2 RGO-S-SDBS 复合材料的表征和性能测试	72
3.2.3 RGO-S-P123 复合材料的表征和性能测试	81
3.2.4 小结.....	84
3.3 化学还原石墨烯在超级电容器中的应用	85
3.3.1 RGO-PANI 复合材料制备方法.....	85
3.3.2 RGO-PANI 复合材料的表征和电化学性能测试.....	85
3.3.3 小结.....	94
3.4 化学还原石墨烯在锂离子电池中的应用	95
3.4.1 复合材料合成.....	95
3.4.2 RGO-MnO 复合材料的表征和测试	96
3.4.3 RGO-Co ₃ O ₄ 复合材料的表征和测试	98
3.4.4 小结.....	101
3.5 本章结论	101
参考文献	103
第四章 基于还原石墨烯的复合材料研究	104
4.1 还原石墨烯在锂硫电池体系中的应用	104
4.1.1 MG-S 复合材料制备.....	104
4.1.2 MG-S 复合材料的表征.....	105

4.1.3 MG-S 复合材料的电化学性能测试.....	110
4.1.4 小结.....	122
4.2 还原石墨烯在锂离子电池体系中的应用	123
4.2.1 MG-MnO 复合材料合成方法	123
4.2.2 MG-MnO 复合材料的表征	123
4.2.3 MG-MnO 复合材料的电化学性能测试	125
4.2.4 小结.....	127
4.3 还原石墨烯在锂空气电池体系中的应用	127
4.3.1 MG-MnO ₂ 复合材料合成方法	127
4.3.2 MG-MnO ₂ 复合材料的表征	129
4.3.3 MG-MnO ₂ 复合材料的电化学性能测试	130
4.3.4 小结.....	132
4.4 本章结论	133
参考文献	134
第五章 石墨烯氮掺杂改性的初步研究	136
5.1 氮掺杂石墨烯简介	136
5.2 氮掺杂石墨烯的制备和表征	137
5.2.1 NMGN 的制备方法	137
5.2.2 NMGN 的结构表征	138
5.2.3 小结.....	140
5.3 氮掺杂石墨烯在锂硫电池中的应用	140
5.3.1 S-NMGN 复合材料的制备.....	140
5.3.2 S-NMGN 复合材料的表征.....	140

5.3.3 S-NMGN 复合材料的电化学性能.....	141
5.3.4 小结.....	143
5.4 本章结论	143
参考文献	144
第六章 总结和展望	147
6.1 本文主要结论	147
6.2 后续研究方向	149

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库