

石墨烯/聚苯胺水凝胶的制备及其在超级电容器中的应用

许里奥¹, 马邴珏², 裴一霖², 蒋艳², 孙美娇², 蒋晓青¹

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

(2. 南京师范大学教师教育学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 为解决二维纳米材料石墨烯在使用中容易堆叠的问题, 制备了石墨烯/聚苯胺复合水凝胶, 先利用氧化石墨烯片层间的 π - π 相互作用、含氧官能团、氢键等作用力自组装而成三维水凝胶, 再将苯胺单体化学氧化原位聚合并复合入石墨烯水凝胶中制成复合水凝胶, 应用于超级电容器的电极材料中具有较好的电容性能. 在冰浴条件下制备有利于聚苯胺形成长链, 其复合水凝胶比电容可达 390.9 F/g, 比普通石墨烯水凝胶提高了近 60%.

[关键词] 石墨烯, 聚苯胺, 水凝胶, 超级电容器

[中图分类号] O64 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2019)03-0080-07

Preparation of Graphene/Polyaniline Hydrogels for Supercapacitor

Xu Li'ao¹, Ma Lijue², Pei Yilin², Jiang Yan², Sun Meijiao², Jiang Xiaqing¹

(1. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. School of Teacher Education, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Recently, graphene nanosheets, as one kind of two-dimensional nano-material with various superior performance, have attracted many attentions. In order to avoid the restacking and gathering of the two-dimensional materials during the application, the researchers have attempted different methods, including formation of hydrogels with three-dimensional structure and preparation of nano-composites. Herein, following these ideas, a graphene hydrogel (GH) is prepared via the π - π interaction, oxygen-containing functional groups or hydrogen bonds between interlayers of graphene oxide (GO). Then polyaniline (PANI) is added after chemical oxidation in situ polymerization in order to prepare a three-dimensional graphene/polyaniline composite hydrogel (GPH) with properties of both graphene and PANI. This hydrogel with good capacitance has been used as electrode materials of supercapacitors. The specific capacitance of GPH reaches 390.9 F/g, which is nearly 60% higher than GH, within ice bath that lengthens the chain of PANI.

Key words: graphene, polyaniline, hydrogel, supercapacitor

超级电容器作为一种新型储能器件, 具有充放电速率高、循环寿命长、安全性好、维护成本低等优点, 近年来受到广泛的研究开发和利用^[1-4]. 超级电容器使用最多的电极材料包括碳材料、金属氧化物/氢氧化物以及导电高分子等. 碳材料主要包括碳纳米管^[5]、石墨烯^[4,6]、活性炭^[7]、碳纤维^[8]等, 具有较高的充放电功率和优异的循环稳定性, 这是因为材料中发生快速的离子吸脱附(称为双电层电容特性), 但这种快速吸脱附只发生在材料表界面上, 所以其电容量十分有限(通常在 200 F/g 以下)^[9]. 金属氧化物/氢氧化物(如二氧化钨^[10]、二氧化锰^[4,11-12]、三氧化二铁^[12]等)和导电高分子(如聚苯胺(PANI)^[13]、聚吡咯^[14]、聚噻吩^[15]等)通常表现出比碳材料更高的电容性能, 这是由于其通过法拉第氧化还原反应来储存电量(称为法拉第赝电容特性), 但也由此限制了其在高速率下的充放电效率^[16]. 为了得到同时具备高能量密度和功率密度的高性能电极材料, 碳-金属氧化物/氢氧化物或碳-导电高分子这样的复合材料就成

收稿日期: 2019-04-04.

基金项目: 国家自然科学基金(20773066)、淮安市生物医药功能材料与分析技术创新服务平台资助项目(HAP201612).

通讯联系人: 蒋晓青, 教授, 博士生导师, 研究方向: 材料物理化学、纳米电化学. E-mail: jiangxiaqing@njnu.edu.cn

为了研究的方向和目标^[17-19].

在先前的一些工作中制备的石墨烯/聚苯胺和氧化石墨烯/纯粹石墨烯/聚苯胺等复合材料具有较好的电容和功率性能^[20-21],然而这些二维材料在制备和使用过程中易因范德华力或层间的 π - π 相互作用而重新堆叠,使得比表面积减小,性能大打折扣.作为提高材料性能的新途径之一,可以制备三维结构的水凝胶^[22-24],其具有三维多孔结构,为电荷转移提供了通道,有利于电荷的传输和扩散.

本文以天然石墨粉为原料,用改进 Hummer 法制备氧化石墨烯(GO),用水热还原法制备了三维结构的石墨烯水凝胶(GH),然后利用原位聚合法将苯胺单体(AN)聚合并复合到水凝胶中以制备石墨烯/聚苯胺复合水凝胶(GPH),最后测试其电化学性能.

1 实验材料及方法

1.1 实验试剂

石墨粉(1200目,阿拉丁试剂有限公司),硫酸(H_2SO_4 ,98%)、盐酸(HCl ,36%)、无水葡萄糖、高锰酸钾(KMnO_4)、过氧化氢(H_2O_2 ,30%)、氢氧化钾(KOH)(国药集团化学试剂有限公司),五氧化二磷(P_2O_5)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_8\text{O}_2$)、苯胺(AN)、过硫酸铵(APS)(上海凌峰化学试剂有限公司),以上均为分析纯.用于制备样品的用水均为蒸馏水,用于检测试验的均为去离子水(电导率为 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

1.2 制备 GO

采用改进 Hummer 法制备氧化石墨烯(GO)^[20].称取 1 g 石墨粉、 0.84 g $\text{K}_2\text{S}_8\text{O}_2$ 、 0.84 g P_2O_5 于 250 mL 三颈烧瓶中,量取 8 mL H_2SO_4 加入其中,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴中反应 4.5 h ,同时加磁子搅拌并回流.反应完成后冷却至室温,加入 166 mL 蒸馏水混合均匀,抽滤洗涤除去多余的酸,在室温下干燥,静置过夜.次日将预氧化的石墨放入 500 mL 三颈烧瓶中,加 40 mL H_2SO_4 溶解,在冰浴下小心加入 5 g KMnO_4 ,加入温度计控制温度在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,将混合物在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴下搅拌反应 2 h .反应结束后,在冰浴下用 84 mL 蒸馏水稀释,插入温度计控制温度在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,溶液由紫黑色变为紫红色再变为深墨绿色.稀释完成后,将溶液在室温下搅拌反应 2 h ,此时溶液显深棕色.反应完成后,加入 234 mL 蒸馏水,再缓慢加入 7 mL 30%的 H_2O_2 ,除去多余的氧化剂,可以观察到大量气泡产生,溶液变为明亮的黄色.用10%的 HCl 溶液对上述溶液离心洗涤,用大量蒸馏水洗涤,并透析一周除去多余的酸,即得到石墨的氧化物.通过取样,反复烘干称量至恒重确定其浓度,低温保存以备后用.使用时加水超声 $1\sim 2\text{ h}$ 即得GO.

1.3 制备 GH

采用一步水热还原法制备GH^[23].将制得的GO配成 2 mg/mL 的水溶液,取 25 mL 加入 50 mg 葡萄糖,超声混合均匀后,倒入聚四氟乙烯套管装入高温反应釜,在马弗炉中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h ,得到GH.

1.4 制备 GPH

采用原位氧化聚合法制备GPH^[21].将GH置于 45 mL 的 HCl (1.0 mol/L)与AN混合溶液中(含AN 0.58 mL),振荡,静置 12 h ,使AN充分渗透和吸附在水凝胶表面和孔隙中.在室温下向反应体系中滴加 5 mL APS的水溶液(含APS 1.45 g ,AN与APS的物质的量之比为 $1:1$),搅拌后静置,反应时间为 5 h ,得到产物GPH,用去离子水洗涤,除去未反应完全的AN和APS,最后浸泡在去离子水中.

为探究GH与AN的质量比对产物性能的影响,保持GH的质量不变,AN的用量分别为 1.16 、 0.58 和 0.29 mL ,对应产物标记为GPH-1、GPH-2、GPH-3.此外为探究AN聚合时的反应温度的影响,保持反应总时间为 5 h ,前 2 h 置于冰浴环境中,后 3 h 置于室温下,产物标记为GPH-2ice.

1.5 电化学测试

在CHI 660C电化学工作站三电极体系下进行循环伏安测试(CV).工作电极是将GPH切片并在 2 MPa 下压在镍泡沫上制成,对电极为铂环,参比电极为饱和甘汞电极.按照以下公式计算材料的比电容 $C(\text{F/g})$:

$$C = \frac{1}{mv(E_2 - E_1)} \int_{E_1}^{E_2} I(E) dE,$$

式中, m 为电极材料活性物质的质量(g); v 为扫描速率(V/s); E_1 - E_2 为电位窗口(V); I 为电流(A).通过对GPH冷冻干燥确定活性物质的质量分数约为 3.75% ,制备工作电极时称量切片样品质量以计算 m .

2 结果与讨论

2.1 制备过程及产品形貌

制备 GPH 的实验流程如图 1 所示. 在高温和葡萄糖的还原作用下, GO 被还原而失去部分含氧官能团, 并通过层间 $\pi-\pi$ 相互作用逐渐构建三维立体结构; 而后依次浸泡在含 AN 单体和 APS 引发剂的溶液中, 充分吸收, 并发生原位氧化聚合, 得到 GPH.

图 2 是制得的 GPH 照片, 圆柱体的样品可以用镊子轻易夹取. 图 2(b) 中在总质量 1.5 g 的水凝胶上负载一个 100 g 的重物, 相当于自身质量的 67 倍, 同样可以保持稳定而不会碎裂, 说明水凝胶具有良好的机械性能和抗压性能.

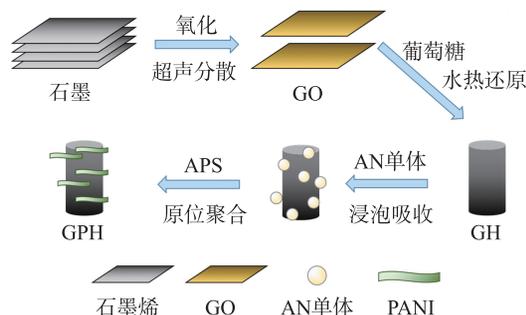


图 1 GPH 的合成过程示意图
Fig. 1 Schematic illustration of synthesis process of GPH

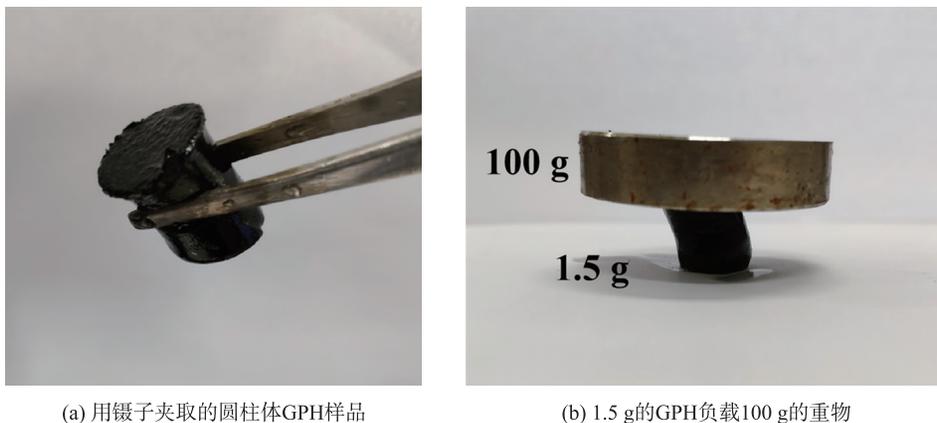


图 2 圆柱体 GPH 样品的外观以及 1.5 g 的 GPH 负载 100 g 的重物
Fig. 2 Appearance of GPH with cylinder structure and 1.5 g GPH with 100 g load

图 3 是 GPH 样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图. 从图中可以清楚地看到干燥去水后的水凝胶表面疏松多孔的构造, 这极大地增加了材料的比表面积, 有利于离子的吸附和电荷的转移. 图 3(b) 是进一步放大后的图像, 更清晰地显示其孔隙结构.

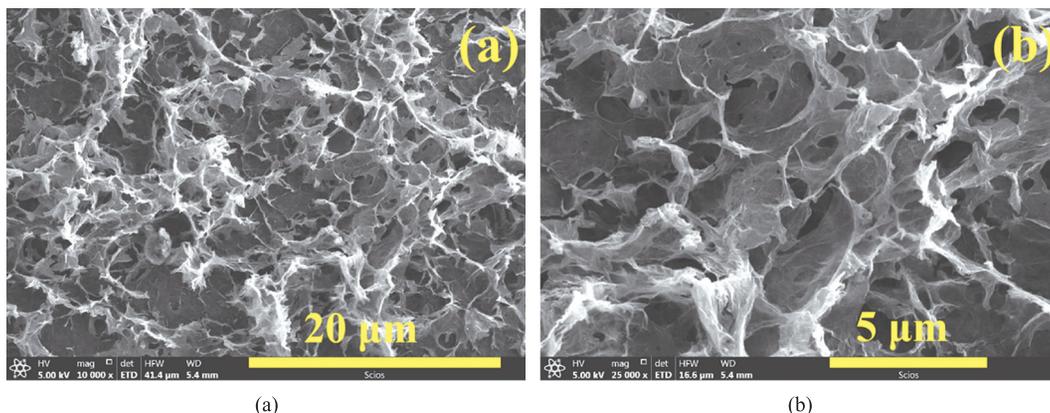


图 3 不同倍率下的 GPH 样品 SEM 图
Fig. 3 SEM images of GPH under different magnification

2.2 电解质溶液的选择

聚苯胺 (PANI) 的导电性会随着电解质溶液的酸碱性、浓度等发生变化. 通常 PANI 在酸性介质中导电性更好, 因为酸性介质有利于 PANI 的掺杂, 但也有报道发现 PANI 及其复合物在碱性条件下也能展现出较好的电化学性能^[25]. 考虑到镍泡沫在酸性或近中性的环境下会分解而无法工作, 故选取 5 mol/L 和

2 mol/L 的 KOH 溶液作电解质溶液并就行探究,电位窗口为-0.2~0.45 V,根据 CV 曲线计算得到相应的比电容如图 4 所示. 可以看出,相同的样品 GPH-2 在 5 mol/L 的 KOH 中显示出更大的比电容,故选择 5 mol/L 的 KOH 溶液作为后续测试的电解质溶液. 此外还可以发现,整体上 GPH 的比电容比 GH 大,尤其在较低扫速下,这是由于掺入了具有赝电容性质的 PANI,其通过氧化还原反应储存和释放电荷;但在较高的扫描速率下,GPH 的比电容下降得比 GH 快,这是由于在高速的充放电条件下,PANI 的氧化还原反应无法充分地进行,不能完全发挥出赝电容的性质,甚至部分结构遭到了破坏,导致比电容明显下降.

2.3 电位窗口的确定

在最初的-0.2~0.45 V 的基础上进一步将电位窗口扩大至-0.2~0.5 V,其 CV 曲线如图 5(a) 所示,可以清晰地看到属于 PANI 的两对典型的氧化还原峰,体现了复合材料的赝电容特性,同时在-0.2~0.5 V 下的图形面积也更大. 图 5(b)为根据曲线进一步计算的比电容,可以看出在-0.2~0.5 V 窗口下,材料的比电容整体较大,因此选取-0.2~0.5 V 作为后续测试的电位窗口.

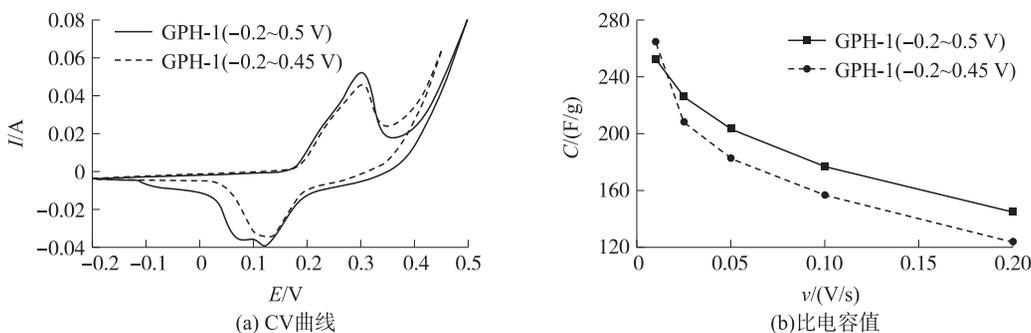


图 5 GPH-1 在不同电位窗口下的 CV 曲线和比电容值

Fig. 5 The CV curves and specific capacitance of GPH-1 within different potential windows

2.4 投料比的影响

保持 GH 的质量不变,研究加入不同用量的 AN 对产物性能的影响. 图 6(a) 是 3 种电极材料在 100 mV/s 下的 CV 曲线,可以发现随着 AN 初始用量的变化,GPH-2 和 GPH-3 的图形面积基本接近,而 GPH-1 的面积明显增大. 图 6(b)为根据各扫速下 CV 曲线计算得到的比电容,可以看到在较低扫速下,随着 AN 用量的增加,材料比电容依次增大,说明 PANI 在其中发挥了赝电容的特性;而随着扫速增加,情况恰好相反,PANI 含量越大的比电容下降的幅度越大,这与 2.2 节的讨论结果一致,是由于 PANI 在高速充放电下其氧化还原反应受到了一定的限制. 但总体而言复合水凝胶的比电容性能均优于 GH.

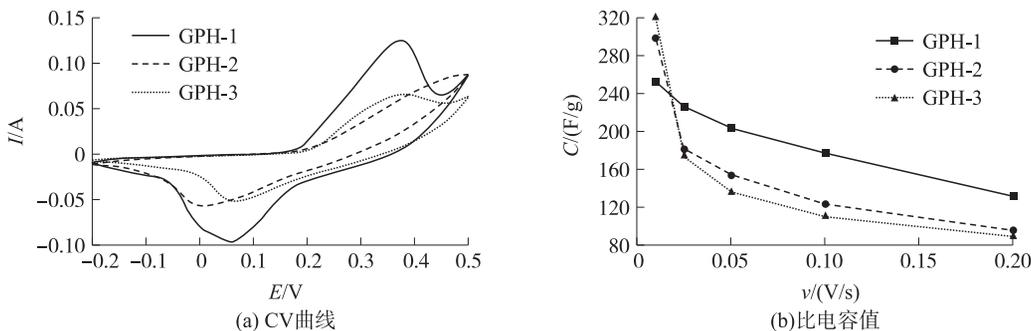


图 6 不同初始 AN 用量下各电极材料的 CV 曲线和比电容值

Fig. 6 The CV curves and specific capacitance of various electrode materials within different original usage of AN

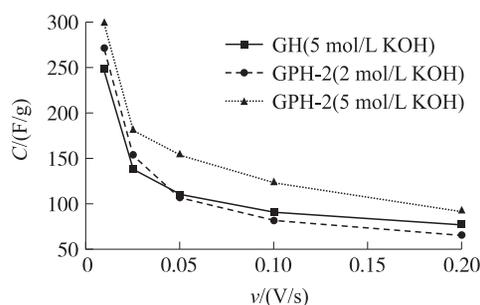


图 4 不同浓度的电解质溶液中电极材料的比电容
Fig. 4 Specific capacitance of various materials in electrolyte with different concentration

2.5 反应温度的影响

图 7 所示为反应时加入冰浴对产物性能的影响. 在低扫速下,GPH-2ice 表现出更大的比电容,达到了 390.9 F/g,是接近室温下制备的 GPH-2 的 1.3 倍及 GPH-1 的 1.6 倍,比未掺入 PANI 的 GH 提高了近 60%,说明冰浴条件明显提高了复合物的比电容性能. 但在高扫速下,GPH-2ice 的比电容迅速下降,最后与 GPH-2 接近,这可能是由于聚苯胺的结构遭到破坏,导致高扫速下性能与常温下制备的接近.

反应温度对产物比电容的影响可能与 PANI 的聚合机理有关. 根据认可度较高的氧化偶联机理^[26],AN 的聚合过程主要包括:

(1)AN 单体先被缓慢氧化为阳离子自由基,并伴随着对位和邻位阳离子自由基的异构化(如图 8 所示),其中 HA 为掺杂酸;

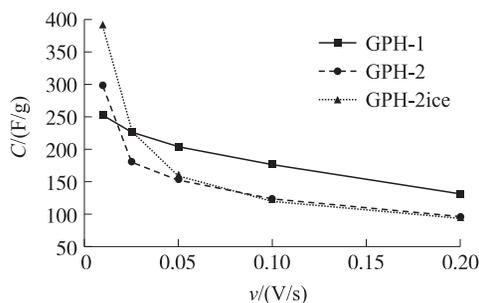


图 7 冰浴条件下制备的 GPH 比电容
Fig. 7 Capacitance of GPH prepared via ice bath

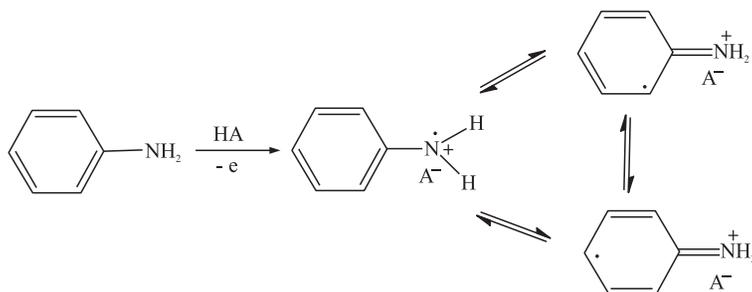


图 8 AN 单体的氧化
Fig. 8 Oxidation of AN monomer

(2)两个阳离子自由基以头尾相连的方式结合并去质子化形成二聚体(如图 9 所示);

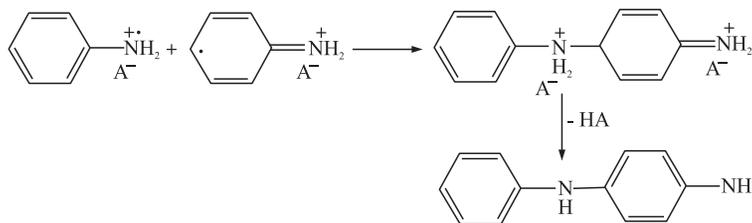


图 9 阳离子自由基形成 AN 二聚体
Fig. 9 Formation of AN dipolymer from cationic free radicals

(3)二聚体继续与 AN 单体结合形成三聚体,三聚体分子继续增长成长链,增加分子的聚合度;
(4)继续氧化为多聚体以及聚合物发生掺杂.

其中,反应温度的影响主要体现在前两步中. 当反应温度较低时,反应进行得较为缓慢,AN 容易稳定生长为长链,形成聚合度较高、分布宽度窄的 PANI 纳米纤维,这种长链比表面积大,且有利于电荷和离子的吸脱附和传输. 而当反应温度较高时,自由基除了头尾相连外,还容易发生邻位或尾尾偶联的副反应^[27],使得 PANI 结构不确定性增大,影响电荷的传输. 且 AN 的化学氧化聚合本身就是一个放热反应,会在反应中自加速,因此更容易导致副反应的发生^[28]. 在较低的扫描速率下,PANI 的长链能够充分而快速地发生氧化还原反应,因此体现出更大的比电容;但是在高速的充放电下,长分子链反复被氧化还原,同时还有体积的反复膨胀和收缩,易受到破坏而使链缩短,使得电容性能明显下降,最后与常温下制备的接近. 此外,聚合反应也需要克服一定的活化能^[28],而长时间的冰浴会大大减慢反应速率,同时增大制备成本,因此只进行适当的冰浴.

3 结论

本文从石墨粉出发,利用改进 Hummer 法制备 GO,用水热还原法制备 GH,最后用浸泡的方法,使 AN 单

体氧化聚合并复合到 GH 中,得到三维立体结构的 GPH. 将其应用于超级电容器的电极材料中,确定了电极材料的工作电解质溶液为 5 mol/L 的 KOH 溶液,电位窗口为 -0.2~0.5 V. 同时还研究了投料比和反应温度对产物性能的影响,当 GO 和 AN 用量分别为 50 mg 和 0.58 mL,且在冰浴条件下反应时,产物 GPH-2ice 的比电容达到了 390.9 F/g,比未掺 PANI 的 GH 提高了近 60%;而 GPH-1 在 0.2 V/s 的高扫速下仍能保持 144.93 F/g. 此外适当的低温条件有利于聚苯胺长链纳米纤维的生长,且同时保证了反应时间不会过长.

[参考文献] (References)

- [1] ZHU Y W, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. *Science*, 2011, 332(6037): 1537-1541.
- [2] CHEN L F, HUANG Z H, LIANG H W, et al. Flexible all-solid-state high-power supercapacitor fabricated with nitrogen-doped carbon nanofiber electrode material derived from bacterial cellulose[J]. *Energy & environmental science*, 2013, 6(11): 3331-3338.
- [3] 陈英放, 李媛媛, 邓梅根. 超级电容器原理及应用[J]. *电子元件与材料*, 2008, 27(4): 6-9.
CHEN Y F, LI Y Y, DENG M G. Principles and applications of supercapacitors[J]. *Electronic components and materials*, 2008, 27(4): 6-9. (in Chinese)
- [4] FAN Z J, YAN J, WEI T, et al. Asymmetric supercapacitors based on graphene/MnO₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density[J]. *Advanced functional materials*, 2011, 21(12): 2366-2375.
- [5] PENG T Q, WANG H W, YI H, et al. Co(OH)₂ nanosheets coupled with CNT arrays grown on Ni mesh for high-rate asymmetric supercapacitors with excellent capacitive behavior[J]. *Electrochimica acta*, 2015, 176: 77-85.
- [6] 杨德志, 沈佳妮, 杨晓伟, 等. 石墨烯基超级电容器研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2014, 3(1): 1-8.
YANG D Z, SHEN J N, YANG X W, et al. Process in graphene based supercapacitors[J]. *Energy storage science and technology*, 2014, 3(1): 1-8. (in Chinese)
- [7] TEO E Y L, MUNIANDY L, NG E P, et al. High surface area activated carbon from rice husk as a high performance supercapacitor electrode[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 192: 110-119.
- [8] XU B, WU F, CHEN R, et al. Highly mesoporous and high surface area carbon: a high capacitance electrode material for EDLCs with various electrolytes[J]. *Electrochemistry communications*, 2008, 10(5): 795-797.
- [9] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nature materials*, 2008, 7(11): 845-854.
- [10] YE J S, CUI H F, LIU X, et al. Preparation and characterization of aligned carbon nanotube-ruthenium oxide nanocomposites for supercapacitors[J]. *Small*, 2005, 1(5): 560-565.
- [11] ZHU S, ZHANG H, CHEN P, et al. Self-assembled three-dimensional hierarchical graphene hybrid hydrogels with ultrathin β -MnO₂ nanobelts for high performance supercapacitors[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 3(4): 1540-1548.
- [12] YANG P H, DING Y, LIN Z Y, et al. Low-cost high-performance solid-state asymmetric supercapacitors based on MnO₂ nanowires and Fe₂O₃ nanotubes[J]. *Nano letters*, 2014, 12(2): 731-736.
- [13] ZHOU Q Q, LI Y R, HUANG L, et al. Three-dimensional porous graphene/polyaniline composites for high-rate electrochemical capacitors[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 2(41): 17489-17494.
- [14] POURBEYRAM S, KHEYRI P. Graphene/polypyrrole nanofiber prepared by simple one step green method for electrochemical supercapacitors[J]. *Synthetic metals*, 2018, 238: 22-27.
- [15] ALABADI A, RAZZAQUE S, DONG Z H, et al. Graphene oxide-polythiophene derivative hybrid nanosheet for enhancing performance of supercapacitor[J]. *Journal of power sources*, 2016, 306: 241-247.
- [16] CHOI B G, YANG M, HONG W H, et al. 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 4020-4028.
- [17] XIONG P, ZHU J W, WANG X. Recent advances on multi-component hybrid nanostructures for electrochemical capacitors[J]. *Journal of power sources*, 2015, 294: 31-50.
- [18] ZHAO C M, REN F, XUE X X, et al. A high-performance asymmetric supercapacitor based on Co(OH)₂/graphene and activated carbon electrodes[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2016, 782: 98-102.
- [19] LONG J W, BELANGER D, BROUSSE T, et al. Asymmetric electrochemical capacitors-stretching the limits of aqueous electrolytes[J]. *MRS bulletin*, 2011, 36(7): 513-522.
- [20] JIANG X Q, SETODOI S, FUKUMOTO S, et al. An easy one-step electrosynthesis of graphene/polyaniline composites and

- electrochemical capacitor[J]. *Carbon*, 2014, 67:662–672.
- [21] ZHANG Y L, SI L, ZHOU B, et al. Synthesis of novel graphene oxide/pristine graphene/polyaniline ternary composites and application to supercapacitor[J]. *Chemical engineering journal*, 2016, 288:689–700.
- [22] XU Y Y, SHENG K X, LI C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7):4324–4330.
- [23] ZHANG J, ZHOU B, ZHAO B, et al. Flexible three-dimensional graphene hydrogels with superior conductivity and excellent electrochemical performance for supercapacitor electrodes[J]. *Chinese journal of chemistry*, 2017, 35(10):1601–1610.
- [24] SHANG Y Y, ZHANG J, XU L. Facile synthesis of a graphene/nickel-cobalt hydroxide ternary hydrogel for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2018, 531:593–601.
- [25] PARK J H, PARK O O. Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes[J]. *Journal of power sources*, 2002, 111(1):185–190.
- [26] WEI Y, TANG X, SUN Y, et al. A study of the mechanism of aniline polymerization[J]. *Journal of polymer science part A: polymer chemistry*, 1989, 27(7):2385–2396.
- [27] 牟晶晶. 聚苯胺基电极材料的制备及其在超级电容器中的应用研究[D]. 兰州:西北师范大学, 2014.
MOU J J. Preparation of polyaniline-based electrode materials for high-performance supercapacitors[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2014. (in Chinese)
- [28] AYAD M M, GEMAEY A H, SALAHUDDIN N, et al. The kinetics and spectral studies of the in situ polyaniline film formation[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2003, 263(1):196–201.

[责任编辑:严海琳]