

电化学法制备的聚苯胺/石墨烯复合材料的微结构及性能研究

王新海*, 马珍珍

(河南大学化学化工学院, 河南 开封 475004)

摘要: 采用电化学方法制备出聚苯胺/石墨烯复合材料, 并通过扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 对氧化石墨烯、聚苯胺和聚苯胺/石墨烯复合材料的结构进行表征。结果表明, 聚苯胺纳米颗粒均匀分布在石墨烯片层间。聚苯胺/石墨烯复合材料的比电容最大为 238 F/g。循环 1 000 次以后, 聚苯胺的电容衰减 24.5%, 而复合材料的电容衰减 15%。与聚苯胺相比, 聚苯胺/石墨烯复合材料的电容量高、循环稳定性好, 电导率从 5 S/cm 提高到 10 S/cm。

关键词: 电化学法; 聚苯胺; 石墨烯; 超级电容器

中图分类号: TB324

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0156-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.034

Study on microstructure and properties of polyaniline/graphene composites prepared by electrochemical method

WANG Xin-hai*, MA Zhen-zhen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: Polyaniline/graphene composites are prepared by electrochemical method. The structures of graphene oxide, polyaniline and the prepared polyaniline/graphene composites are characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and UV-Vis spectrophotometer. The results show that polyaniline particles distribute evenly between the graphene sheets. The maximum capacitance of the composites can reach 238 F·g⁻¹. The capacitance of the polyaniline decreases by 24.5% after cycling for 1 000 times, and that of the polyaniline/graphene composite decreases by 15% only. The capacitance and cycle stability of the polyaniline/graphene composite is more excellent than that of polyaniline. Its conductivity is 10 S·cm⁻¹ compared with the 5 S·cm⁻¹ of polyaniline.

Key words: electrochemical method; polyaniline; graphene; supercapacitor

超级电容器是介于传统静电电容器和电池之间的一种新型环保储能器件, 比传统静电电容器具有更大的比电容, 在国防、航空航天、电子信息、交通运输等领域具有广阔的应用前景^[1]。超级电容器的性能主要取决于制备电极所用的材料。碳材料是最早用于制作超级电容器的材料, 主要有活性炭、碳纤维、碳气凝胶、石墨、石墨烯和碳纳米管。碳材料具有较大的比表面积, 可以增大电容量, 不发生电极反应, 易于形成稳定的双电层^[2-3]。金属氧化物通过在电极表面和内部的活性物质发生氧化还原反应所产生的法拉第电容实现储能, 如氧化钌 (RuO₂)、氧化锰 (MnO₂)、氧化钴 (Co₂O₃、Co₃O₄)、氧化镍 (NiO) 等^[4]。导电聚合物在充放电过程中可发生氧化还原反应, 产生很大的法拉第电容。目前, 用于超级电容器的导电聚合物主要有聚苯胺 (PANI)、聚吡咯 (PPy) 和聚噻吩 (PTh) 等。

Ramya 等^[5]在不锈钢基板上通过电化学法制备了聚吡咯电极材料, 经过 1 000 次充放电之后比电容保持在 100 F/g。最常用的聚噻吩类材料是聚 3,4-乙烯聚氧噻吩 (PEDOT)。Liu 等^[6]以多孔氧化铝为模板, 利用电化学法制备了 PEDOT 纳米管电极, 并对其进行充放电测试, 比电容可达 140 F/g。

聚苯胺 (PANI) 是一种重要的导电高分子聚合物^[7-9], 具有优异的导电性、氧化还原特性、电致变色行为及储能性能。作为一种电化学储能器件材料, 聚苯胺虽然电容量大, 但稳定性差。考虑到石墨烯具有良好的导热性、导电性及比表面积大、循环稳定性好的特性。将聚苯胺与石墨烯复合, 通过两者之间的相互协同作用, 既可以改善聚苯胺的导电性以及稳定性, 也可以弥补碳材料电容量小的缺点。笔者采用电化学法将苯胺的聚合掺杂与石墨烯的还原一步完成, 简化了制备步骤, 节约了时间和成本,

收稿日期: 2018-08-25; 修回日期: 2019-03-21

基金项目: 河南省教育厅科学技术研究重点项目 (13A610047); 教育部留学归国启动基金 (2013.210); 河南省重大科技专项 (CX0001F01800)

作者简介: 王新海 (1974-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能纳米碳材料及环境工程研究, 通讯联系人, xinhaiwanghenu@163.com。

在 ITO 集流体上直接进行沉积继而组装成超级电容器。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: XRD-6000 衍射仪, 日本岛津); CHI660 电化学工作站(上海); 扫描电子显微镜(Quanta 400F); RTS-8 四探针测试仪(四探针科技, 广州); Thermo-Nicolet-Nexus 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司, 采用溴化钾压片法测试); 通过三电极体系测量复合材料的充放电性能, 以 ITO 导电玻璃作为工作电极, 玻碳电极为辅助电极, 甘汞电极为参比电极, 电解液为 1 mol/L 的硫酸溶液。

原料和试剂: 片状石墨、浓硫酸(98%)、过氧化氢(30%)、盐酸、浓磷酸、高锰酸钾、苯胺, 均为 AR。

1.2 实验步骤

1.2.1 氧化石墨烯的制备

称取 2 g 石墨并量取 45 mL 浓硫酸和 5 mL 浓磷酸, 加入三口烧瓶中, 冰浴条件下用磁力搅拌器搅拌 0.5 h; 缓慢加入 5 g 高锰酸钾, 1.5 h 内加完, 继续搅拌 2 h, 溶液呈紫色^[10]; 然后将烧瓶放在油浴锅中升温至 45℃, 搅拌 2 h, 至溶液呈紫绿色; 将温度升至 85℃, 缓慢加入 200 mL 去离子水, 边搅拌边加入 3 mL 30% 的过氧化氢, 溶液颜色变为金黄色。将溶液静置沉淀, 倒去上清液, 用 10% 盐酸和去离子水多次离心洗涤至中性, 将所得产物放入真空冷冻干燥机干燥 48 h 至恒重, 得到干燥的氧化石墨烯。

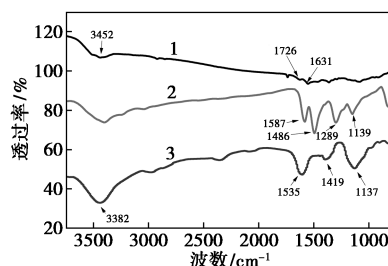
1.2.2 聚苯胺/石墨烯复合材料的制备

将 5 mg 氧化石墨烯溶解在水中, 超声 2.5 h 得到稳定的棕色氧化石墨烯水溶液。再向该溶液中加入 45 mg 苯胺单体, 搅拌 0.5 h, 得到氧化石墨烯/苯胺混合分散液。在实验前, 对 ITO 导电玻璃进行预处理, 用去离子水和无水乙醇清洗 ITO 导电玻璃表面数次。采用三电极体系, 通过电化学工作站在 ITO 导电玻璃上制备聚苯胺/石墨烯复合薄膜材料。电位扫描范围为 -0.2~0.8 V, 扫描速率为 100 mV/s, 随着扫描圈数的增加, 苯胺被氧化成聚苯胺, 氧化石墨烯被还原成石墨烯(rGO), 反应完成后, 得到石墨烯质量分数为 10% 的聚苯胺/石墨烯复合材料, 附着在 ITO 导电玻璃表面, 晾干, 将复合薄膜从 ITO 导电玻璃上剥离下来。通过同样的方法分别制备石墨烯质量分数为 2% 和 5% 的聚苯胺/石墨烯复合薄膜材料, 进行表征与测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

氧化石墨烯、聚苯胺和石墨烯质量分数为 5% 的聚苯胺/石墨烯复合材料的红外光谱图如图 1 所示。由图 1 中谱线 1 可以看出, 在 1 631、1 726 cm^{-1} 和 3 452 cm^{-1} 处有较强的吸收峰, 分别对应氧化石墨烯上的碳环平面的骨架振动、C=O 基团的振动吸收和—OH 的振动吸收。由图 1 中谱线 2 可以看出, 在 1 139、1 289、1 486 cm^{-1} 和 1 587 cm^{-1} 有较强的吸收峰, 分别对应 PANI 上醌环的 C=N 伸缩振动、苯环的 C—N 伸缩振动和苯环的 C=C 伸缩振动、醌环的 C=C 伸缩振动。由图 1 中谱线 3 可以看出, 在 1 137、1 419、1 535 cm^{-1} 处有较强的吸收峰, 与聚苯胺的特征峰相对应, 3 382 cm^{-1} 处的吸收峰对应于芳环上的 N—H 伸缩振动。与聚苯胺相比可以发现, 1 587 cm^{-1} 处的苯环的 C=C 伸缩振动吸收峰产生了位移, 这是因为在聚苯胺和石墨烯之间存在强烈的相互作用, 这种相互作用改变了聚苯胺链中电子迁移的能力。



1—氧化石墨烯; 2—聚苯胺; 3—聚苯胺/石墨烯复合材料

图 1 氧化石墨烯、聚苯胺和聚苯胺/石墨烯复合材料的红外光谱图

2.2 紫外光谱分析

纯 rGO 的紫外光谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在 232.5 nm 和 308 nm 处各有 1 个吸收峰, 232.5 nm 处的吸收峰归结于氧化石墨烯中 C=C 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收, 308 nm 处的吸收峰对应于 C=O 键的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

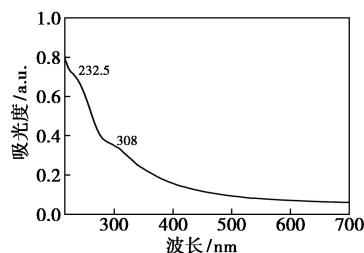
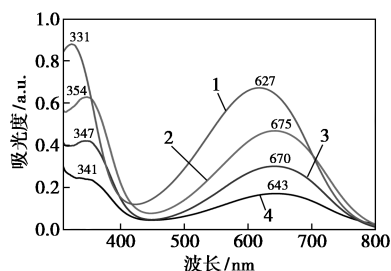


图 2 纯 rGO 的紫外光谱图

不同石墨烯 (rGO) 质量分数的聚苯胺/石墨烯复合材料的紫外光谱图如图 3 所示。由图 3 中谱线 1 可以看出, 在 331、627 nm 各有 1 个强吸收峰, 331 nm 处的吸收峰对应于苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收, 627 nm 处的吸收峰为聚苯胺的极化子吸收峰。与聚苯胺的 2 个特征峰的位置相比, 石墨烯质量分数分别为 2%、5%、10% 的聚苯胺/石墨烯复合材料的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰分别由 331 nm 红移至 341、347、354 nm 处, 聚苯胺的极化子吸收峰由 627 nm 红移至 643、670、675 nm 处。这是因为石墨烯和聚苯胺之间发生了 $\pi-\pi$ 相互作用, 加大了聚苯胺苯环上电子的电荷密度, 使苯环上电子的离域能力增强, 从而使苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰和极化子的吸收峰产生红移。



1—PANI; 2—10% rGO; 3—5% rGO; 4—2% rGO

图 3 不同 rGO 质量分数的聚苯胺/石墨烯复合材料的紫外光谱

2.3 苯胺/氧化石墨烯的电聚合过程

氧化石墨烯质量分数为 5% 的氧化石墨烯/苯胺的电聚合曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 电聚合曲线有 2 对氧化还原峰, 对应聚苯胺还原态和氧化态的转变。随着扫描圈数的增加, 电流的峰值增加, 曲线的面积增加, 复合材料的质量也增加, 说明聚苯胺/石墨烯复合材料的沉积量增加。聚合曲线的特征峰和形状基本没有发生改变, 说明聚苯胺/石墨烯复合材料具有良好的稳定性。随着反应的进行, 氧化石墨烯被还原成石墨烯, 苯胺聚合成聚

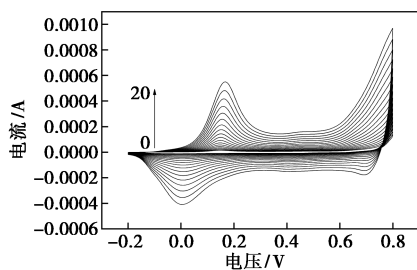


图 4 氧化石墨烯质量分数为 5% 的氧化石墨烯/苯胺的电聚合曲线

苯胺, 所形成的聚苯胺/石墨烯复合薄膜材料附着在 ITO 导电玻璃上。

2.4 电导率分析

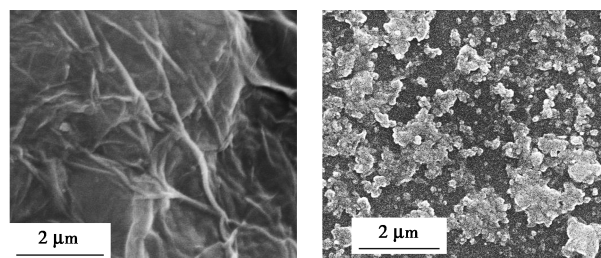
聚苯胺/石墨烯复合材料的电导率如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 聚苯胺的电导率为 5.0 S/cm, 而聚苯胺复合材料的电导率高于聚苯胺的电导率。当石墨烯质量分数为 5% 时, 复合材料的电导率最大, 为 10.0 S/cm。这是由于聚苯胺和石墨烯之间存在相互作用, 扩大了导电通道的面积和孔隙, 从而提高了材料的导电性能。

表 1 聚苯胺及不同 rGO 含量的聚苯胺/石墨烯复合材料的电导率

试样	PANI	2% rGO	5% rGO	10% rGO
电导率/(S·cm ⁻¹)	5.0	6.7	10.0	8.1

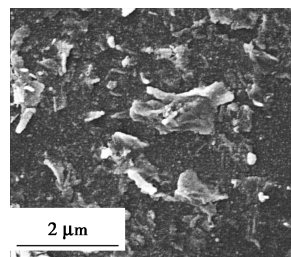
2.5 扫描电子显微镜图像分析

还原氧化石墨烯、聚苯胺和 rGO 质量分数为 5% 的聚苯胺/石墨烯复合材料扫描电镜图如图 5 所示。由图 5(a) 可以看出, 石墨烯呈薄膜状, 并且表面有褶皱, 边缘有卷起。由图 5(b) 可以看出, 由于发生了团聚, 聚苯胺呈无规则的颗粒状, 分布较分散, 尺寸不均匀。从图 5(c) 中可以看出, 聚苯胺/石墨烯复合材料由分布均匀的纳米片和纳米颗粒组成。因为聚苯胺和石墨烯之间的 $\pi-\pi$ 作用, 石墨烯层和聚苯胺自身的堆积被抑制, 形成了紧密排列的复合结构。



(a) 还原氧化石墨烯

(b) 聚苯胺

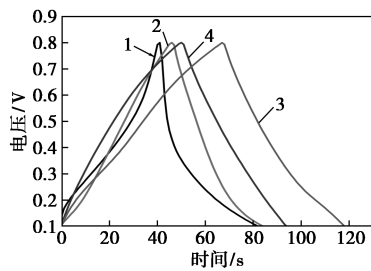


(c) 聚苯胺/石墨烯复合材料

图 5 还原氧化石墨烯、聚苯胺和聚苯胺/石墨烯复合材料的 SEM 图

2.6 恒电流充放电曲线分析

聚苯胺、石墨烯质量分数分别为2%、5%、10%的聚苯胺/石墨烯复合材料在电流密度为1 A/g下的恒电流充放电曲线如图6所示。从图6中可以看出,加入石墨烯后,聚苯胺和石墨烯之间的协同作用使材料的充放电周期变长。石墨烯质量分数为5%的聚苯胺/石墨烯复合材料的充放电周期最长,说明其电容容量最大,充放电性能最好,比电容最大值为238 F/g。

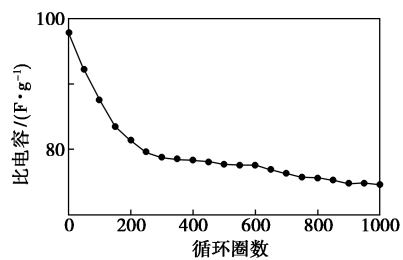


1—PANI;2—2% rGO;3—5% rGO;4—10% rGO

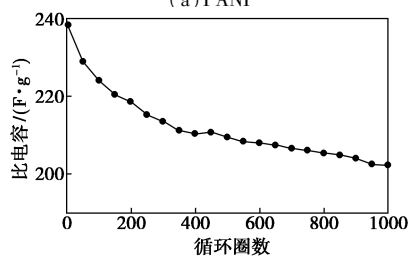
图6 聚苯胺和聚苯胺/石墨烯复合材料的恒电流充放电曲线

2.7 循环稳定性分析

聚苯胺和rGO质量分数为5%的聚苯胺/石墨烯复合材料的循环稳定性如图7所示。由图7(a)可以看出,随着充放电的循环进行,材料的比电容下降并逐渐趋于稳定。材料比电容的减小是因为聚苯胺链在反复充放电的过程中断裂,从而造成其电化学性能的降低。聚苯胺的比电容最大为98 F/g,循环1 000次以后,比电容减小到75 F/g,电容衰减24.5%。



(a) PANI



(b) rGO/PANI 复合材料

图7 聚苯胺和聚苯胺/石墨烯复合材料的循环稳定性

由图7(b)可以看出,聚苯胺/石墨烯复合材料的比电容最大为238 F/g,随着循环圈数的增加,比

电容减小并趋于稳定,循环1 000次以后,比电容减小到203 F/g,衰减率为15%。这是由于加入了石墨烯,减小了聚苯胺分子链在充放电过程中的体积变化,缓解了由此产生的聚合物分子链的断裂和降解。

3 结论

采用电聚合法在ITO表面制备聚苯胺/石墨烯复合薄膜材料。聚苯胺和石墨烯两组分之间发生相互作用,使聚苯胺的吸收峰发生红移。聚苯胺纳米颗粒均匀分布在石墨烯片层间。电导率测试表明,聚苯胺复合材料的电导率高于聚苯胺的电导率,当石墨烯质量分数为5%时,复合材料的电导率最大,达10 S/cm。聚苯胺/石墨烯复合材料的比电容最大为238 F/g。循环1 000次以后,比电容减小到203 F/g,衰减率为15%,优于纯PANI。结果表明,电化学法制备的聚苯胺/石墨烯复合材料在超级电容器电极材料的应用上具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Huang P, Lethien C, Pinaud S, *et al.* On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors [J]. *Science*, 2016, 351:691-695.
- [2] Chen S M, Ramachandran R, Mani V, *et al.* Recent advancements in electrode materials for the high-performance electrochemical supercapacitors: A review [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2014, 9: 4072-4085.
- [3] Wang Q, Zhou W, Wang S, *et al.* Free-standing aniline oligomer functionalized multiwalled carbon nanotube films from a filtration method [J]. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131 (10), Doi: 10.1002/app.40259.
- [4] Dai Y M, Tang S C, Vongehr S, *et al.* Silver nanoparticle-induced growth of nanowire-covered porous MnO₂ spheres with superior supercapacitance [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2014, 2:692-698.
- [5] Ramya R, Sangaranarayanan M V. Analysis of polypyrrole-coated stainless steel electrodes-estimation of specific capacitances and construction of equivalent circuits [J]. *J Chem Sci*, 2008, 120(1): 25-31.
- [6] Liu R, Cho S I, Lee S B. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes as electrode materials for a high-powered supercapacitor [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19:215710.
- [7] Wang Q, Qiu S, Wang S, *et al.* Graphene oxide/polyaniline nanotube composites synthesized in alkaline aqueous solution [J]. *Synth Met*, 2015, 210:314-322.
- [8] Wang S, Shang J, Wang Q, *et al.* Enhanced electrochemical performance by strongly anchoring highly crystalline polyaniline on multi-walled carbon nanotubes [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9: 43939-43949.
- [9] Wang S, Li L, Wang Q, *et al.* Aniline oligomer modified graphene for enhanced electrochemical performances [J]. *Synth Met*, 2018, 243: 107-114.
- [10] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339-1339. ■