

文章编号: 1674-2869(2019)01-0055-05

水热法制备聚苯胺/石墨烯复合材料的研究

李亮, 陈浩, 邱唯楚, 喻航达, 申小松, 喻湘华
武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要:以氧化石墨烯(GO)与苯胺作为前驱物,在高温高压下一步水热反应,合成了聚苯胺/石墨烯(PANI/Gr)复合材料。利用紫外可见光谱、傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜研究了PANI/Gr复合材料的结构和微观形貌,进一步利用电化学工作站探究了PANI/Gr复合材料的电化学性能。研究了水热反应时苯胺与GO的投料质量比对所得复合材料的结构与电化学性能的影响。循环伏安法和恒电流充放电测试结果表明由于聚苯胺与石墨烯的相互作用,复合材料的电容性能比单组分的聚苯胺和石墨烯要高。这说明通过GO与苯胺的一步水热反应成功制备了具有优良电容性能的PANI/Gr复合材料。

关键词:石墨烯;聚苯胺;复合材料;水热法;电容性能

中图分类号: O633 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.01.008

Hydrothermal Preparation of Polyaniline/Graphene Composites

LI Liang, CHEN Hao, QIU Weichu, YU Hangda, SHEN Xiaosong, YU Xianghua

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: An improved one-step hydrothermal method for the synthesis of polyaniline/graphene (PANI/Gr) composites was conducted with a reaction between graphene oxide (GO) and aniline at high temperatures and high pressures. Ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy were used to characterize the structure and morphology of the products. The electrochemical performance of the composites was investigated on an electrochemical work station. The effect of the mass ratio of aniline and GO on the structure and property of the composites was studied in detail. The results of cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge tests show that the capacitance of PANI/Gr composites is higher than that of polyaniline or graphene due to the interaction between polyaniline and graphene, indicating the successful preparation of PANI/Gr composites with excellent capacitive performance by one-step hydrothermal reaction between GO and aniline.

Keywords: graphene; polyaniline; composite; hydrothermal method; capacitive performance

石墨烯(graphene, Gr)作为一种新兴的二维材料,具有大的理论比表面积、良好的机械强度和硬度、良好的透光性能和优异的电化学性能,一经发现即在材料领域掀起了石墨烯研究热潮^[1-5]。它在超级电容器、传感器和催化剂领域都有广泛的应用^[6]。水热法是制备石墨烯的常用方法之一,但是水热法制备的石墨烯易团聚,而且仅双电层电容

的储能机理限制单组分石墨烯在电容器领域的进一步应用^[7-9]。

目前,通过石墨烯与导电高分子材料的复合,利用两者之间的协同相互作用提高复合材料的电容性能^[9]。其中作为导电高分子材料的聚苯胺(polyaniline, PANI)具有电化学活性高、导电性能可控、易于合成加工等优点^[10],常用来与石墨烯复

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 武汉工程大学第九届研究生教育创新基金(CX2017001); 2017年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201710490004)

作者简介: 李亮, 博士, 教授。 E-mail: msell08@163.com

引文格式: 李亮, 陈浩, 邱唯楚, 等. 水热法制备聚苯胺/石墨烯复合材料的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(6): 55-59.

合^[11]。具有赝电容的 PANI 有利于提高复合材料的电容, PANI 穿插在石墨烯的片层之间, 有效防止石墨烯的团聚, 而且在复合材料中石墨烯能改善 PANI 在充放电过程中差的稳定性^[12-14]。

但目前复合石墨烯与 PANI 的方法都是先制备石墨烯, 再将石墨烯与苯胺单体混合后, 通过外加氧化剂将苯胺单体氧化聚合成 PANI, 从而得到聚苯胺/石墨烯 (polyaniline/graphene, PANI/Gr) 复合材料, 这些方法都较为复杂。因为氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 可以被还原成为石墨烯, 苯胺单体可以被氧化聚合成 PANI, 本文采用 GO 与苯胺单体做为前驱物, 在水热的高温高压条件下使 GO 与苯胺单体之间发生氧化还原反应, 分别得到石墨烯与 PANI, 从而得到 PANI/Gr 复合材料, 研究 3 种苯胺与 GO 加入量对所得复合材料的影响。

1 实验部分

1.1 PANI/Gr 复合材料的制备

根据文献制备 GO^[15]。先配制质量浓度为 2 mg/mL 的 GO 水溶液, 再取一定质量的苯胺单体溶于 5 mL 的盐酸中 (1 mol/L), 将其加入到 10 mL 的 GO 水溶液中 (苯胺与 GO 的质量比为 1:1, 6:1, 20:1), 然后将混合溶液倒入水热反应釜中, 升温至 180 ℃ 反应 12 h。之后自然冷却至室温, 抽滤, 用蒸馏水与乙醇洗涤, 冻干后得到复合材料。所得到的产品记为 PANI/Gr 1, PANI/Gr 6 和 PANI/Gr 20。作为对比, GO 水溶液在水热反应釜中 180 ℃ 反应 12 h, 制备水热还原的石墨烯; 含苯胺单体与过硫酸铵的 15 mL 盐酸溶液在水热反应釜中 180 ℃ 反应 12 h, 制备纯 PANI。

1.2 表征与测试

TU-1901 双光束紫外可见分光光度 (Ultraviolet-visible spectrometer, UV-vis) 计与 TJ270 傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 仪用来测试样品的分子结构, JSM-5510LV 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 用来观测样品的微观形貌, 电化学性能测试采用 CHI-660D 型电化学工作站以 1 mol/L 的硫酸溶液做为电解质进行电化学测试。在 0~0.8 V 电压区间, 以 50 mV/s 的扫描速率进行循环伏安实验, 在不同的电流密度下进行恒电流充放电实验。

2 结果与讨论

2.1 UV-vis 表征

图 1 给出了水热法制备的石墨烯、PANI 及

PANI/Gr 复合材料的紫外光谱。由图 1 可以看到单独的 PANI 由于 PANI 分子链中醌型环的激发转变和 PANI 中间氧化态的 π 键向反键轨道的跃迁, 以及 PANI 中间氧化态向氧化态的转变, 分别在 340 nm 和 600~800 nm 显示 2 个吸收带。经过水热还原得到的石墨烯的紫外吸收峰在 280 nm 附近。水热反应得到的 PANI/Gr 复合材料未显示出石墨烯的特征峰, 而且 PANI 的 2 个特征峰强度明显减弱, 这可以归结为在复合材料中 PANI 可以穿插在石墨烯的片层之间, PANI 的 p-p 共轭结构与石墨烯的碳环结构发生相互作用。在水热反应的高温高压有利条件下, 含有较多含氧基团的 GO 能够做为氧化剂, 引发苯胺单体聚合, 同时 GO 被还原为石墨烯, 从而一步法合成 PANI/Gr 复合材料。PANI/Gr 20、PANI/Gr 6、PANI/Gr 1 特征峰中均未观察到石墨烯的特征峰, 而且在 300~400 nm 与 600~800 nm 范围内有 PANI 的吸收带。

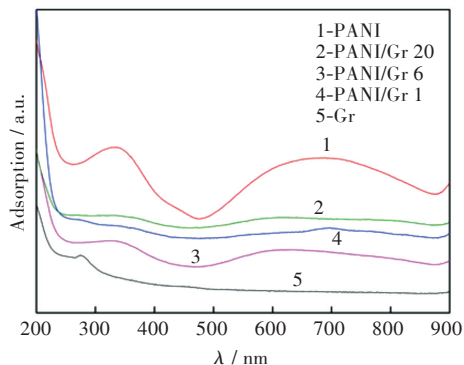


图 1 不同样品的 UV-vis 图

Fig. 1 UV-vis spectra of different samples

2.2 FT-IR 表征

图 2 是石墨烯、PANI 与 PANI/Gr 的 FT-IR 图。在 PANI 的 FT-IR 中, 醌环中 C=C 键的伸缩振动, 苯环中的 C=C 键的伸缩振动, C—N 伸缩振动, C=N 键的伸缩振动及苯环中 C—H 键平面外的弯曲振动表现出的吸收峰分别出现在 1 589, 1 498,

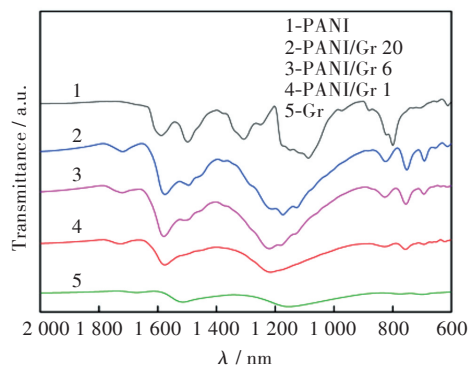


图 2 不同样品的 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR spectra of different samples

1 307, 1 110和827 cm^{-1} 处。在石墨烯的FT-IR中, 1 525 cm^{-1} 与1 160 cm^{-1} 分别对应于石墨烯的骨架振动与C—O伸缩振动。随着GO用量的增加,制备得到的PANI/Gr复合材料的FT-IR中PANI的特征振动峰逐渐减弱,表明复合材料中石墨烯与PANI发生相互作用,这与UV-vis表征结果一致。

2.3 SEM表征

图3对应为水热制备的石墨烯和PANI/Gr的

SEM图。由图3(a)可以看出水热还原制备的石墨烯由若干石墨烯纳米片堆积而成,层状结构非常清晰,表面有微孔,且较为光滑。对于PANI/Gr复合材料,由于石墨烯片层结构外包覆了PANI, PANI的插入限制了石墨烯的聚集,微观形貌转变成更为复杂的多层次结构。随着PANI在复合材料中的增加,石墨烯片层结构逐渐被PANI所覆盖。反应过程如图4所示。

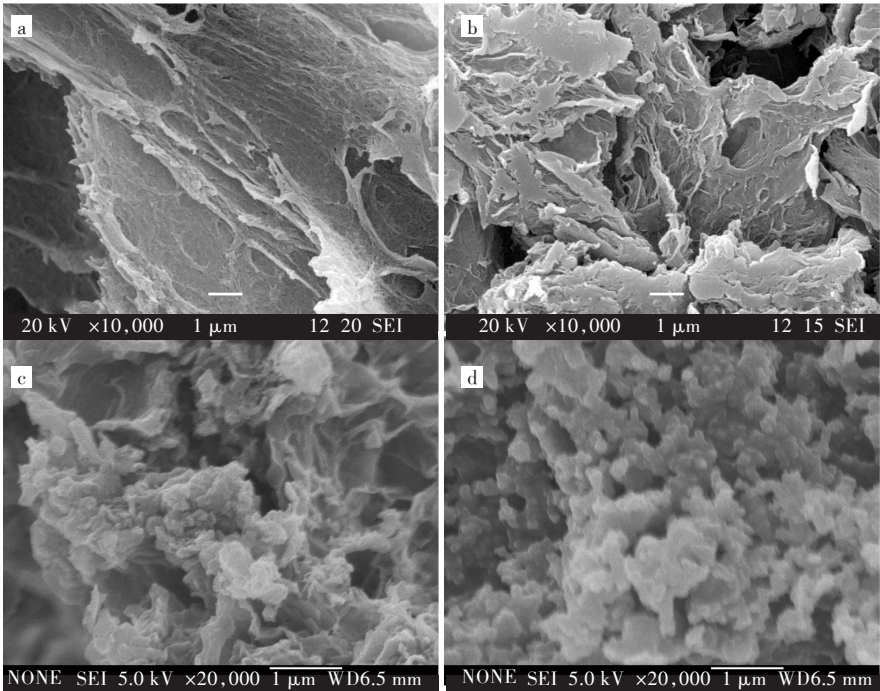


图3 SEM图:(a)石墨烯,(b)PANI/Gr 1,(c)PANI/Gr 6,(d)PANI/Gr 20
Fig. 3 SEM images:(a) graphene, (b) PANI/Gr 1, (c) PANI/Gr 6, (d) PANI/Gr 20

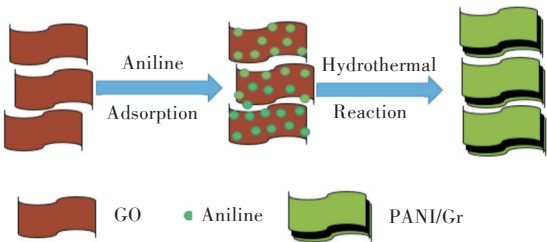


图4 复合材料的合成示意图
Fig. 4 Schematic diagram of composites synthesis

2.4 电化学分析

2.4.1 恒电流充放电测试 利用恒电流充放电测试表征样品的电化学性能。图5(a)是不同样品在充放电电流为1 A/g条件下的充放电曲线。可以观察到各个材料对应的曲线的充放电过程基本对称,接近于三角形,具有一定的电容性能,可作为电极材料。另外也可以看出,PANI/Gr复合材料的放电时间较PANI的放电时间明显提升,并且随石

墨烯含量的增加,放电时间也随之变长。这表明在相同电流密度下,PANI/Gr复合材料的比电容相对于PANI有明显提升,并且随石墨烯含量的增加而增大。图5(b)是不同样品的比电容-电流密度曲线图。从图5(b)中可以看到在相同电流密度下,PANI/Gr复合材料的比电容明显比PANI高得多,而且随着石墨烯含量的增加,材料的比电容呈上升趋势。在1 A/g电流密度下,PANI的比电容只有101 F/g, PANI/Gr 20的比电容有206 F/g, PANI/Gr 6的比电容有361 F/g,而PANI/Gr 1的比电容为552 F/g。石墨烯的加入对PANI起到了很好的固定作用,改善了单独PANI在充放电过程中因高分子的膨胀和收缩而造成充放电性能差等缺陷,而且石墨烯会辅助PANI的电子传输,因此复合材料的比电容比PANI高。PANI/Gr 20中石墨烯的加入量较少,对以上两种作用的贡献比较小,所以PANI/Gr 20的比电容即使比单组分PANI高,

但比纯石墨烯要低。PANI/Gr 6 和 PANI/Gr 1 中随着石墨烯的增加,两组分之间的相互作用增强,从而提高了它们的比电容。

2.4.2 循环伏安测试 图 5(c)给出了不同样品在扫描速率为 50 mV/s 的循环伏安曲线。在不同样品的循环伏安曲线中,PANI/Gr 1 的响应电流最大,

对应的循环伏安曲线面积也最大,表明 PANI/Gr 复合材料的比电容比单独 PANI 和石墨烯的要大。在此扫描速率下,PANI/Gr 1 的比电容为 582 F/g。而且 PANI/Gr 1 的循环伏安曲线形状接近于矩形,这表明 PANI/Gr 1 具有良好的电化学性能,适合于做为超级电容器的电极材料。

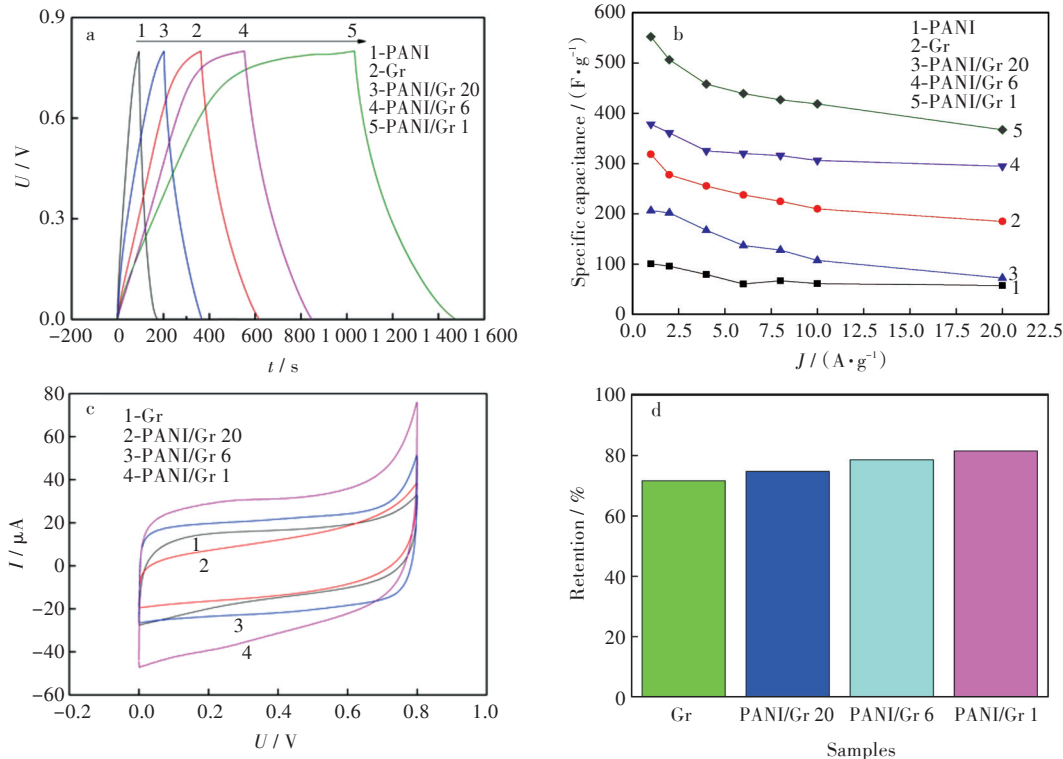


图 5 不同样品:(a)在电流密度 1 A/g 的恒电流充放电曲线,(b)比电容-电流密度关系图,(c)扫描速率为 50 mV/s 时的循环伏安图,(d) 800 次循环后比电容的保持率

Fig. 5 Different samples:(a)galvanostatic charge-discharge curves at 1 A/g,(b) plot of specific capacitance-electric current density,(c)cyclic voltammograms at 50 mV/s,(d)retention of specific capacitance after 800 cycles

2.4.3 电化学循环稳定性测试 评价电极材料性能的另一个重要指标是电化学稳定性。众所周知,单独的导电高分子在循环充放电过程中,由于高分子链在电场作用下的收缩膨胀,会导致整个导电高分子的体积变化,从而降低充放电过程的电化学稳定性。不同样品经 800 次循环后比电容的保持率如图 5(d)所示。PANI/Gr 1 的比电容保持率仍在 80% 以上,这表明在复合材料中石墨烯能够减弱导电高分子在充放电过程中的体积收缩,从而使复合材料仍具有较高的电化学稳定性。

3 结 语

本文利用高温高压的水热反应,GO 作为氧化剂聚合苯胺单体,同时 GO 被还原成石墨烯,一步法得到了 PANI/Gr 复合材料。研究了水热反应时

苯胺单体与 GO 的投料质量比对复合材料的结构与电化学性能的影响。当苯胺单体与 GO 的投料质量比为 1:1 时,纳米片状的石墨烯和具有赝电容性能 PANI 两者之间相互作用,提高了复合材料的电化学性能。这表明水热法制备的 PANI/Gr 复合材料有望用于超级电容器中。

参考文献

[1] PARK S,RUOFF R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. Nature Nanotechnology, 2009,4(4):217-224.
[2] DIKIN D A, STANKOVICH S, ZIMNEY E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper [J]. Nature,2007,448(7152):457-460.
[3] SEGAL M. Selling graphene by the ton [J]. Nature Nanotechnology,2009,4(10):612-616.

[4] LI X L,ZHANG G Y,BAI X D,et al. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films [J]. Nature Nanotechnology,2008,3(9):538-542.

[5] NAIR R R,BLAKE P,GRIGORENKO A N,et al. Fine structure constant defines visual transparency of grapheme [J]. Science,2008,320(5881):1308.

[6] KIM H,SO D,PARK S,et al. Preparation of graphene encapsulated silicon nanoball [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16 (2) : 1756-1760.

[7] HUANG M M , WANG L , CHEN S B , et al. Highly flexible all-solid-state cable-type supercapacitors based on Cu/reduced graphene oxide/manganese dioxide fibers [J]. RSC Advances,2017,7(17):10092-10099.

[8] LIAO Y Q , HUANG Y L , SHU D , et al. Three-dimensional nitrogen-doped graphene hydrogels prepared via hydrothermal synthesis as high-performance supercapacitor materials [J]. Electrochimica Acta, 2016,194:136-142.

[9] HUANG Y, LIANG J J, CHEN Y S. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors[J]. Small,2012,8(12):1805-1834.

[10] WANG G W , VIVEK R , WANG J Y. Polyaniline nanoparticles: synthesis, dispersion and biomedical applications [J]. Mini-Reviews in Organic Chemistry, 2017,14(1):56-64.

[11] WANG H L, HAO Q L, YANG X J, et al. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors [J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11 (6) : 1158-1161.

[12] 朱珍妮,熊惠之,喻湘华,等. 氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶的制备与性能[J]. 武汉工程大学学报, 2017,39(5):455-460.

[13] MEHDI J. Recent progress in chemical modification of polyaniline [J]. Progress in Polymer Science,2013,38 (9):1287-1306.

[14] QIU H X, HAN X B, QIU F L, et al. Facile route to covalently-jointed graphene/polyaniline composite and its enhanced electrochemical performances for supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2016, 376:261-268.

[15] 朱芬,张新敏,余潇,等. 氮掺杂石墨烯凝胶的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报,2016,38(3):259-262.

本文编辑:苗 变