

聚吡咯/还原氧化石墨烯复合物的合成及电容性能

张海英 胡中爱* 张富海 梁鹏举 张亚军 杨玉英 张子瑜 吴红英

(西北师范大学化学化工学院, 甘肃省高分子材料重点实验室,
生态环境相关高分子材料教育部重点实验室 兰州 730070)

摘 要 通过原位聚合方法制备不同配比的聚吡咯/氧化石墨烯(PPy/GO)复合物, 将其用 NaBH_4 还原得到聚吡咯/还原氧化石墨烯(PPy/RGO)复合物, 采用 X 射线衍射、红外光谱和场发射扫描电子显微镜(FESEM)对其结构和形貌进行物理表征。采用循环伏安、恒电流充放电和交流阻抗等电化学方法系统研究了所制备样品的电化学性能。实验结果表明, 在电流密度为 0.5 A/g 、吡咯(Py)与 GO 质量比为 95:5 时, 得到的复合物还原前后比电容分别可达 401.5 和 314.5 F/g , 远高于单纯的 GO (34.8 F/g) 和 PPy (267.5 F/g)。经过 1200 圈循环稳定性测试后, PPy/RGO 复合物比电容保持了原来的 62.5%, 与 PPy 和 PPy/GO (电容保持率分别为 16.8% 和 46.4%) 相比, PPy/RGO 表现出更好的循环稳定性能, 有望成为超级电容器电极材料。

关键词 超级电容器, 聚吡咯/氧化石墨烯, 复合物, 电化学性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)06-0674-08

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00430

超级电容器是一种新型储能装置, 具有功率密度高、充放电速率快、循环寿命长和对环境无污染等优点, 在电动汽车、通信和工业等领域广泛应用^[1-4]。其性能主要取决于电极材料, 常见的材料有: 双电层碳材料和赝电容材料(过渡金属氧化物和导电聚合物)。碳材料^[5-6]具有电位窗口宽、循环稳定性好和成本低等优点, 但比电容较低; 导电聚合物^[7-11]具有比电容高、电子导电性好和内阻小等优点, 但循环性能差。导电聚合物中 PPy 因制备方便、电导率高、空气稳定性好以及丰富多变的电化学性能而受到国内外学者的关注, 但其致命弱点仍是循环性能差, 为了弥补这种不足, 可将其与碳材料复合, 期望显现材料的各自优势, 取得 2 种电容行为间的正协同作用。

石墨烯作为一种新型碳材料, 因具有良好的电荷传输性能和超高的表面积, 在新型复合材料方面受到广泛关注, 但由于其表面缺少功能基团而导致重新堆垛或团聚, 不易在溶剂中稳定分散, 从而限制了其深层次应用。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的特殊衍生物, 其表面有丰富的含氧基团(环氧基、羧基和羟基等), 这些基团的亲水作用和电荷行为容易使其在特定介质中以单层片体形式分散, 且这些基团可以作为成核中心以锚定活性物质。因此, 利用 GO 的大比表面积及表面丰富的含氧基团和 PPy 独特的电容特性, 设计合成复合电极材料并用于超级电容器是一种崭新的研究思路。

Han 等^[12]在酸性条件合成 GO/PPy 并用 NaBH_4 还原, 测得复合物还原前后比电容分别为 197 和 180 F/g 。Bose 等^[13]在中性条件合成不同比例的 GO/PPy 并用水合肼还原, 但未研究其电容性能。Zhang 等^[14]用水合肼还原 GO 获得石墨烯并在酸性条件合成 PPy/石墨烯复合物, 比电容达 482 F/g 。尽管 PPy 与石墨烯、GO 的复合材料已有文献报道, 但所得复合物的电化学性能尚显不足, 仍需改善。为此, 尝试在碱性条件合成 PPy/GO 复合物的途径。该方法的优点在于: GO 在稀碱性溶液中会发生自动剥离, 剥离后的 GO 多以单层形式存在, 其巨大的比表面积和表面丰富的官能团赋予其优异的复合性能, 因此在这样的条件下进行 Py 的原位聚合, 可以成功制备出分散性良好的 PPy/GO 复合物。GO 层间的二维有限空间能有效限制 PPy 分子链的交联缠绕, 提高 PPy 分子链排列的规整性, 使 PPy 分子链共轭

2011-09-25 收稿, 2011-12-07 修回

国家自然科学基金(20963009 和 21163017)、甘肃省自然科学基金(0803RJA005)资助项目

通讯联系人: 胡中爱, 教授; Tel: 0931-7973255; Fax: 0931-8859764; E-mail: zhongai@nwnu.edu.cn; 研究方向: 电化学相关能源材料

程度提高, π 电子离域性增加,导电能力增强^[15]。结果表明,在碱性条件合成的 PPy/GO 复合物及还原后得到的 PPy/RGO 复合物,电化学性能均获得了显著改善。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

日本 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪;日本 JEOL JSM-6701F 型扫描电子显微镜;美国 Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪;CHI660B 型电化学工作站(上海辰华)。

吡咯(Py,减压蒸馏低温避光冷藏备用)、天然石墨、过硫酸铵(APS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、硝酸钠、高锰酸钾、KOH、30% 双氧水、NaOH、无水乙醇、丙酮、硫酸和硼氢化钠(NaBH_4)等均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 氧化石墨的制备 采用天然石墨依照 Hummers 改良法^[16]制备得到 GO。取 92 mL 浓硫酸置于冰水浴中使温度降至 5℃ 以下,缓慢加入 4 g 天然石墨和 2 g 无水硝酸钠持续搅拌 30 min,加入 13 g 高锰酸钾,维持冰浴 1 h,将装置取出,在室温下搅拌,并缓慢加入适量水,搅拌 20 min 后,加入 50 mL 30% 双氧水,静止上清液无色时移出上清液,加入适量水,用 KOH 调节 pH = 7,静止 24 h 移出上清液,过滤洗涤,得到 GO。

1.2.2 聚吡咯的制备 取 1 mL 的 Py 注入到 100 mL 乙醇水溶液(等体积混合)中,置于冰水浴中搅拌 20 min,逐滴加入 20 mL 的 APS 溶液(含 3.2 g APS),维持聚合反应 24 h,经过滤,用丙酮、乙醇、水洗涤后,60℃ 真空干燥 24 h 得到产物。

1.2.3 不同配比聚吡咯/氧化石墨复合物的制备 PPy/GO 复合物通过原位聚合方法制备得到,Py 与 GO 的质量比分别为 98:2、95:5 和 90:10,将得到的复合物分别记作 PPyGO1、PPyGO2 和 PPyGO3。具体过程如下:取 pH 值为 9~10(用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节)的乙醇水溶液(等体积混合) 200 mL,加入一定量的 GO,超声波处理 4 h,获得褐色 GO 分散液。随后将其置于冰水浴,加入 1 mL 的 Py 单体,超声 30 min,然后在磁力搅拌下缓慢加入 APS 溶液(3.2 g APS 溶于 20 mL 水),维持聚合反应 24 h,过滤,用丙酮、水和乙醇洗涤(除去未反应的单体和低聚物),经 60℃ 真空干燥 24 h 后,即得到黑色产物。

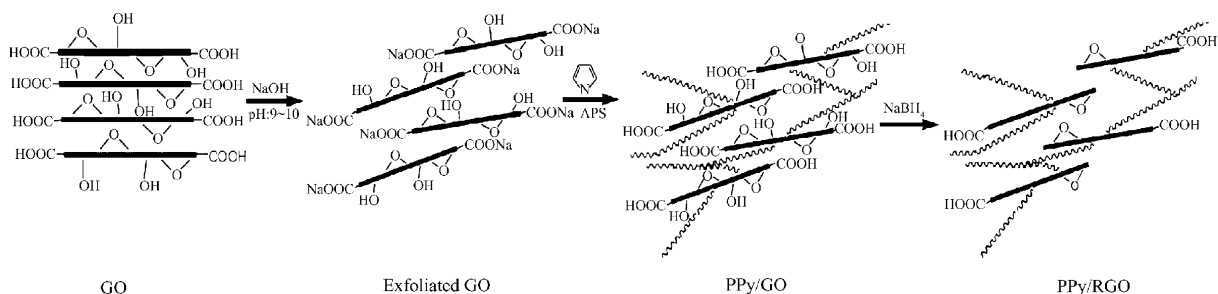
1.2.4 聚吡咯/还原氧化石墨烯的制备 PPy/RGO 复合物通过 NaBH_4 还原 PPy/GO 得到,具体方法:取 0.3 g PPy/GO 复合物分散于 150 mL 水中,加入 0.5 g CTAB 后超声 2 h,在磁力搅拌下逐滴加入 30 mL NaBH_4 溶液(含 0.5 g NaBH_4),持续反应 12 h,过滤,用乙醇、水洗涤后,60℃ 真空干燥 24 h,即得到产物。

1.2.5 电极材料的制备及电化学性能测试 将制备的活性物质与导电石墨、乙炔黑和聚四氟乙烯按 75:10:10:5 的质量比混合制作电极。先将前三者充分研磨后,再加入聚四氟乙烯的乳液使其混合均匀后压在不锈钢集流体上作为测试电极。室温,采用三电极测试系统在 1 mol/L 的 H_2SO_4 电解液中进行,以铂网做对电极,饱和甘汞(SCE)做参比电极。将工作电极在电解液中浸泡 5 min 后,在 -0.2~0.8 V 电位范围内,用电化学工作站对其进行循环伏安测试,并在蓝电测试系统上进行循环稳定性测试。

2 结果与讨论

2.1 复合物形成过程

复合物 PPy/GO 形成及还原生成 PPy/RGO 的过程如 Scheme 1 所示。首先 GO 在碱性溶液中超声剥离成纳米片层,然后加入的 Py 在 GO 纳米片层的表面和边缘处经氧化聚合生成 PPy,随之得到 PPy/GO 复合物。再用 NaBH_4 还原上述复合体,GO 片层上的一些含氧基团被消除,最终得到 PPy/RGO 复合物。



Scheme 1 Formation of PPy/GO and PPy/RGO composites

2.2 红外光谱分析

图1为样品GO、PPy、PPyGO2、PPyRGO2的红外光谱图。图1谱线a在1058、1243、1390和1725 cm^{-1} 出现GO的吸收峰,分别对应于C—O伸缩振动、C—OH伸缩振动、C—O—H形变振动和COOH官能团中的C=O伸缩振动^[17],3427 cm^{-1} 对应羟基的伸缩振动。PPy光谱如图1谱线b所示,在1560、1480和3438 cm^{-1} 出现的峰对应吡咯环中的C=C、C—N和N—H伸缩振动。图1谱线c为PPyGO2复合物的光谱,在1552和3429 cm^{-1} 处出现吸收峰,但相比PPy发生了红移,说明PPy与GO复合后,吡咯环的骨架振动发生了变化,即吡咯环的 π 电子离域性增强了,由于 π 电子离域性的大小取决于PPy分子链排列的规整性,而GO层间的二维有限空间恰好能有效地限制PPy分子链的交联缠绕,提高层间PPy分子链排列的规整性,使得 π 电子离域性增强^[18],导致复合物发生红移。此外,在复合物中没有观察到GO的吸收峰,是由于峰太弱或者被PPy特征峰覆盖了。图1谱线d为PPyRGO2复合物的光谱,在1558和1192 cm^{-1} 出现的峰对应吡咯环中的C=C、C—N伸缩振动,与PPy相比,发生了红移;而与PPyGO2相比,却发生了蓝移。原因是复合物被还原后,形成了 π - π 和p- π 共轭。

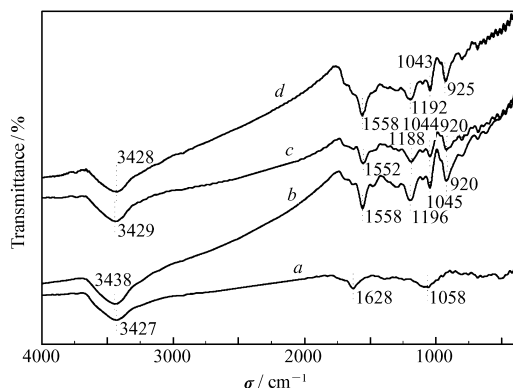


图1 GO(a)、PPy(b)、PPyGO2(c)和PPyRGO2(d)的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of GO(a), PPy(b), PPyGO2(c) and PPyRGO2(d)

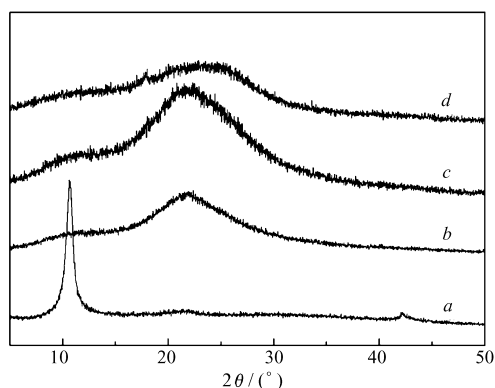


图2 GO(a)、PPy(b)、PPyGO2(c)和PPyRGO2(d)的X射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of GO(a), PPy(b), PPyGO2(c) and PPyRGO2(d)

2.3 XRD 分析

图2为样品GO、PPy、PPyGO2和PPyRGO2的X射线衍射图。其中,曲线a表示GO的衍射图谱,2 θ = 10.4°处的衍射峰归属于其(001)晶面,晶面间距为0.83 nm,与文献^[19]报道相一致。在曲线b上,宽的衍射峰出现在2 θ = 21.8°,表明制得的PPy呈无定型结构。2种复合物的衍射图谱(曲线c和d)与PPy的图谱相近,其中GO的衍射峰消失殆尽,表明复合物中的GO层堆积变得更加无序。需要指出的是,PPyRGO2的宽化衍射峰在2 θ 增大的方向有显著拓宽,可能是RGO所致,表明经过还原作用后,PPyGO2复合物中GO被转化成为RGO。

2.4 SEM 分析

图3为样品GO、PPy、PPyGO2和PPyRGO2的FESEM图。从图3A可清楚地看到GO是由片与片相互堆叠而成的层状结构。由图3B可见,纯PPy是由小颗粒堆积而成的球状结构。从图3C看到该复合

物呈现出特殊的层状结构,且层上被许多纳米颗粒包裹,使得各“层”看起来比较厚,这种结构是由于 GO 层被 PPy 颗粒包覆所致。如图 3D 表示,PPyRGO2 基本承载了 PPyGO2 的形貌,只是样品中自由相 PPy 显著增多,可能是还原过程导致部分涂附在 GO 片上的 PPy 颗粒重新脱落。

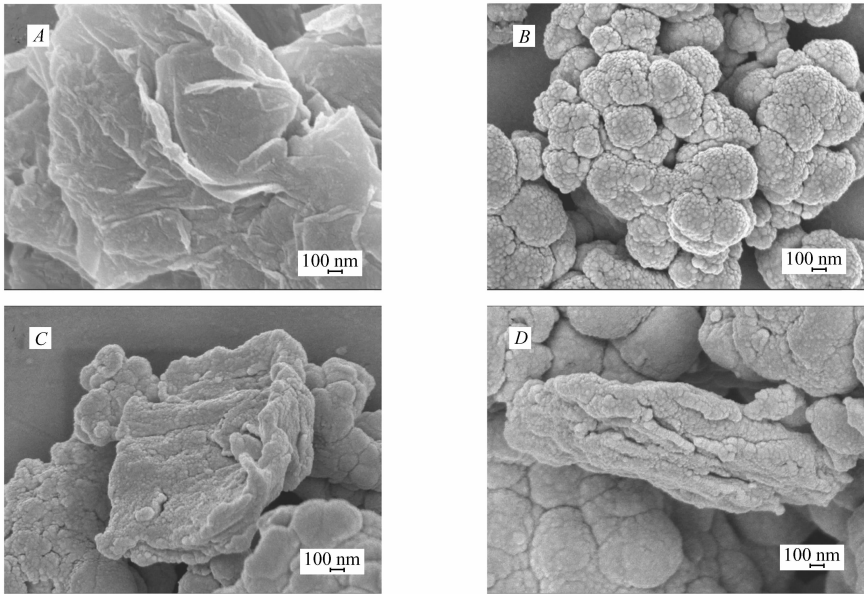


图 3 GO(A)、PPy(B)、PPyGO2(C)和 PPyRGO2(D)的 FESEM 图
Fig.3 FESEM images of GO(A) , PPy(B) , PPyGO2(C) and PPyRGO2(D)

2.5 电化学性能测试

2.5.1 循环伏安测试(CV) 图 4 为所制备样品电极在 1 mol/L 的 H₂SO₄溶液中的 CV 曲线,电位窗口

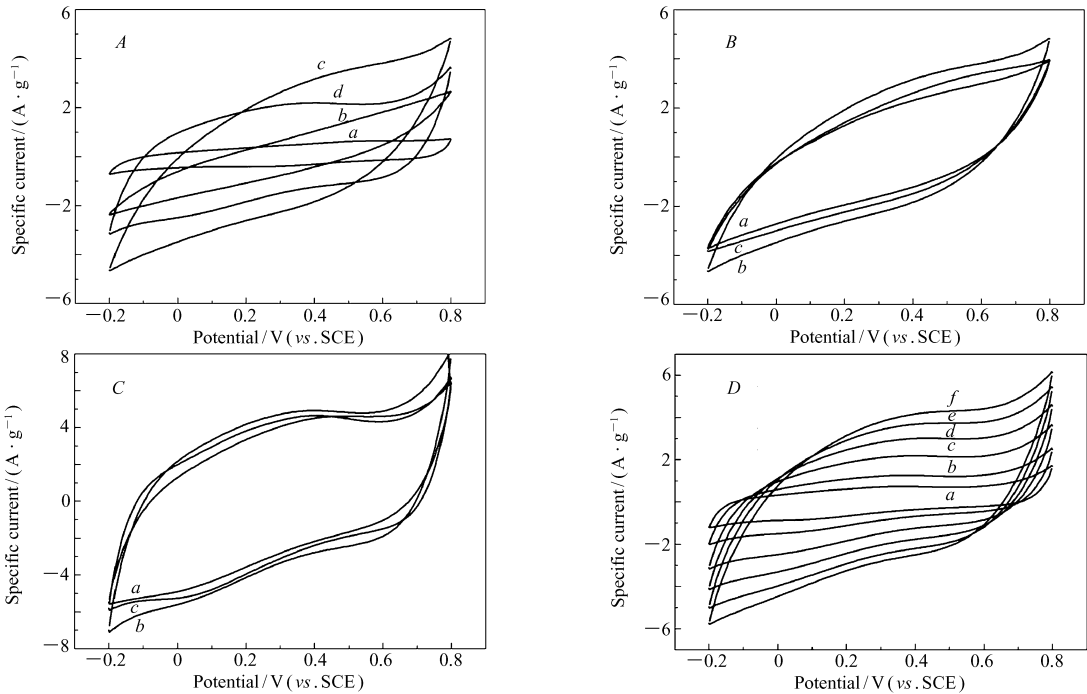


图 4 扫速 20 mV/s 下不同样品的 CV 图(A,B,C)和不同扫速下 PPyRGO2 的 CV 图(D)
Fig.4 CV curves of samples

A;a. GO; b. PPy; c. PPyGO2; d. PPyRGO2. B;a. PPyGO1; b. PPyGO2; c. PPyGO3. C;a. PPyRGO1; b. PPyRGO2; c. PPyRGO3.
A, B and C at the scan rate of 20 mV/s; D. PPyRGO2, scan rate/(mV · s⁻¹): a. 5; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40; f. 50

为 $-0.2 \sim 0.8$ V (*vs.* SCE)。其中,图4A为GO、PPy、PPyGO2和PPyRGO2在扫速为20 mV/s时的循环伏安曲线。从图4A可清晰地看出,复合物还原前后循环伏安曲线的积分面积远大于单纯GO和PPy的积分面积,说明复合物还原前后的比电容性能远高于单纯的GO和PPy。图4B为不同比例PPy/GO复合物在扫速为20 mV/s时的循环伏安曲线,由循环伏安曲线可看出,质量比为95:5的Py与GO复合后循环伏安曲线的积分面积最大,说明复合物的优化 $m(\text{Py}):m(\text{GO}) = 95:5$ 。图4C为不同比例PPy/GO复合物经还原后形成的PPy/RGO在扫速为20 mV/s时的循环伏安曲线,由循环伏安曲线可看出,质量比为95:5的PPy/GO复合物经还原后形成的PPy/RGO比电容性能最优,与还原前的性能呈正相关。图4D为PPyRGO2在不同扫速下的循环伏安曲线。由图可见,在5 mV/s时,曲线的形状接近矩形,表明电极表面有良好的电荷传递。随着扫描速率的增加,曲线的形状逐渐由矩形发生扭曲,这是由复合材料电极内部的阻抗造成的。

2.5.2 恒电流充放电测试 图5为样品的恒电流充放电图。电极材料比电容值的大小可以由公式 $C_m = I\Delta t/m\Delta V$ 计算得到,式中, C_m 为比电容, I 为放电电流值, Δt 为放电时间, ΔV 为放电过程中的电势降, m 为电极上电活性物质的质量^[20]。图5A为GO、PPy、PPyGO2和PPyRGO2在电流密度为0.5 A/g的恒电流充放电曲线。由图5A可得,复合物PPyGO2和PPyRGO2比电容(401.5和314.5 F/g)明显高于单纯的GO(34.8 F/g)和PPy(267.5 F/g),但是略低于Zhang等^[14]合成的PPy/石墨烯的电容值(482 F/g),可能原因主要是所用还原剂和氧化聚合的条件不同。不过,本文取得的结果明显优于文献^[12]的结果,说明GO的分散性是影响复合物电容性能的主要因素。图5B为不同比例PPy/GO复合物在电流密度为0.5 A/g的恒电流充放电曲线,由图计算得到复合物PPyGO1、PPyGO2和PPyGO3的比电容分别为314.5、401.5和333.5 F/g,三者相比,质量比为95:5得到的PPy/GO复合物比电容最高。图5C为不同比例PPy/RGO复合物在电流密度为0.5 A/g的恒电流充放电曲线,由图计算得到复合物PPyRGO1、PPyRGO2和PPyRGO3的比电容分别为275.5、314.5和289.0 F/g,也即质量比为95:5得到

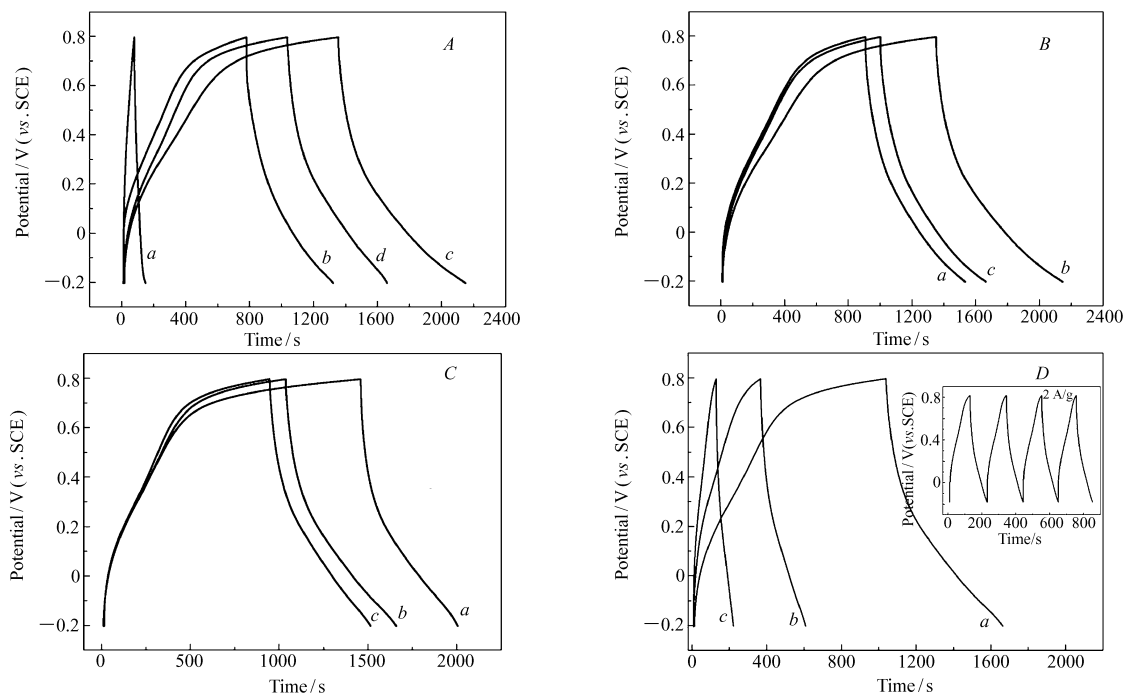


图5 A、B、C为样品在电流密度为0.5 A/g时的恒流充放电图,D为PPyRGO2在不同电流密度下的恒流充放电图

Fig. 5 Galvanostatic charge-discharge curves of samples

A, B, C. curves at the current density of 0.5 A/g; D. PPyRGO2 at different specific currents (inset: 2 A/g);

A: a. GO; b. PPy; c. PPyGO2; d. PPyRGO2; B. a. PPyGO1; b. PPyGO2; c. PPyGO3; C. a. PPyRGO1; b. PPyRGO2; c. PPyRGO3;

D: a. 0.5 A/g; b. 1 A/g; c. 2 A/g

的 PPy/GO 复合物经还原后形成的 PPy/RGO 比电容性能最优,与循环伏安结果相符。图 5D 为 PPyRGO2 在不同电流密度下的恒电流充放电图,插图为复合物在 2 A/g 时的充放电曲线。由图可得,当电流密度为 0.5、1 和 2 A/g 时,PPyRGO2 比电容分别为 314.5、310.5 和 232.2 F/g,即在 1 和 2 A/g 时电容(相对 0.5 A/g 时)保持率分别是 98.7% 和 73.8%,说明 PPyRGO2 在较大电流密度下有好的电容倍率。插图中充电曲线和放电曲线是对称的,表明电化学反应具有良好的可逆性。

2.5.3 交流阻抗测试 图 6 为样品 GO、PPy、PPyGO2 和 PPyRGO2 在不同偏压下的交流阻抗图谱,测试频率范围为 0.1 Hz ~ 10 kHz, Z' 和 $-Z''$ 分别为阻抗的实部和虚部。从图谱上可以看到,所有曲线均由半圆和斜线组成。高频区的半圆是电荷传递阻抗引起的,低频区的斜线是由电极上离子的 Warburg 阻抗所致^[21-22],即电解液中的离子向电极表面扩散时的阻抗^[23]。其中 GO 的半圆最大,说明电荷传递阻抗最高,原因是 GO 表面存在的电负性官能团阻止了电子传导;复合物的半圆直径相比 GO 和 PPy 的均有显著减小,说明 PPy 在复合物中的缠绕行为减轻,从而提高了电导率,使得电子传导引起的阻抗减小。需要指出的是,PPyGO2 的电子传导阻抗最小,这意味复合物的电化学性能主要取决于 PPy 存在状态。在低频区阻抗曲线的斜率增大,趋向于纯电容行为^[24-25],由图 6 可见,复合物低频区阻抗曲线的斜线斜率明显大于单纯组分,表明复合材料的电化学电容较高。

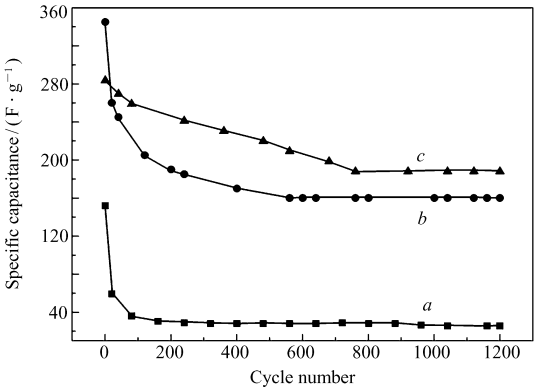
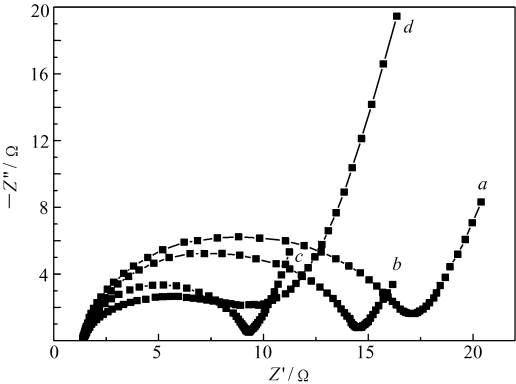


图 6 GO(a)、PPy(b)、PPyGO2(c) 和 PPyRGO2(d) 的交流阻抗图

Fig.6 Nyquist plots of GO (a), PPy (b), PPyGO2 (c) and PPyRGO2(d)

图 7 PPy(a)、PPyGO2(b) 和 PPyRGO2(c) 的循环寿命图

Fig.7 Life span of PPy (a), PPyGO2 (b) and PPyRGO2(c)

2.5.4 循环稳定性测试 图 7 为样品在 -0.2 ~ 0.8 V 电位范围内,1 A/g 放电电流密度下的循环寿命图。从图 7 可以看出,经过 1200 圈循环稳定性扫描后,PPy、PPyGO2 和 PPyRGO2 比电容分别保持了原来的 16.8%、46.4% 和 62.5%,相比之下 PPyRGO2 复合物电极的循环稳定性最好,有望成为超级电容器的电极材料。PPy 电极显示出极差的循环稳定性,原因是在掺杂/去掺杂过程中,电极经历了膨胀、收缩和破坏,导致导电性和电压变化逐渐降低。而掺杂 GO 或经还原后,不仅提供了大的比表面积沉积 PPy,而且也提供了优良的导电路径,最终导致复合物电极循环稳定性有所提高。

3 结 论

在碱性条件成功制备了 PPy/GO 和 PPy/RGO 复合材料。测试结果表明,复合材料的电化学电容性能相比单纯组分有明显改善,说明材料中 2 种成分具有性能互补和协同效应。另外,复合物组分之间的质量比是影响其电化学性能的关键因素之一,结果表明,优化的复合材料组分: $m(\text{Py}):m(\text{GO}) = 95:5$ 。复合材料的电荷传递行为受制于 PPy 的存在状态,在 PPy/GO 中,PPy 处于良好的分散状态,链间缠绕相对较轻,使得电子传导电阻变小,电容性能得到提升。PPy/GO 经还原变为 PPy/RGO 后,电容性能虽稍有降低,但循环稳定性得到显著提高,因此,PPy/RGO 复合材料是一种很有潜能的超级电容器电极材料。

参 考 文 献

- [1] WU Feng, XU Bin. Progress on The Application of Carbon Nanotubes in Supercapacitors[J]. *New Carbon Mater*, 2006, **21**(2):176-184(in Chinese).
吴锋, 徐斌. 碳纳米管在超级电容器中的应用研究进展[J]. 新型炭材料, 2006, **21**(2):176-184.
- [2] Chu A, Braatz P. Comparison of Commercial Supercapacitors and High-Power Lithiumion Batteries for Power-Assist Applications in Hybrid Electric Vehicles; I. Initial Characterization[J]. *J Power Sources*, 2002, **112**(1):236-246.
- [3] ZHANG Xiong, MA Yanwei. Progress on The Application of Nanoelectrode Materials in High-Power Supercapacitors[J]. *Adv Mater Ind*, 2011, (4):16-21(in Chinese).
张熊, 马衍伟. 纳米电极材料在高性能超级电容器中的应用进展[J]. 新材料产业, 2011, (4):16-21.
- [4] Shukla A K, Arico A S, Antonucci V. An Appraisal of Electric Automobile Power Sources[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2001, **5**(2):137-155.
- [5] ZHU Guangzhen, DENG Xianlun, SUN Kang. Research Progress on Carbon Materials as Electrode of Capacitor[J]. *Biomass Chem Eng*, 2009, **43**(5):42-48(in Chinese).
朱光真, 邓先伦, 孙康. 电容器电极用新型炭材料的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2009, **43**(5):42-48.
- [6] XU Chao, CHEN Sheng, WANG Xin. Progress in the Chemistry of Materials Based on Graphene[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(1):1-9(in Chinese).
徐超, 陈胜, 汪信. 基于石墨烯的材料化学进展[J]. 应用化学, 2011, **28**(1):1-9.
- [7] Mastragostino M, Arbizzani C, Meneghello L, et al. Electronically Conducting Polymers and Activated Carbon: Electrode Materials in Supercapacitor Technology[J]. *Adv Mater*, 1996, **8**(4):331-334.
- [8] Kim J H, Lee Y S, Sharma A K, et al. Polypyrrole/Carbon Composite Electrode for High-Power Electrochemical Capacitors [J]. *Electrochim Acta*, 2006, **52**(4):1727-1732.
- [9] Mastragostino M, Arbizzani C, Soavi F. Polymer-Based Supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2001, **97/98**:812-815.
- [10] Wang H L, Hao Q L, Yang X J, et al. Graphene Oxide Doped Polyaniline for Supercapacitors[J]. *Electrochem Commun*, 2009, **11**(6):1158-1161.
- [11] LI Juan, CUI Li. Synthesis of $\text{MnO}_2/\text{PPy}/\text{PANI}$ Nanotubular Ternary Composites for Electrochemical Capacitors[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(3):297-301(in Chinese).
李娟, 崔利. $\text{MnO}_2/\text{PPy}/\text{PANI}$ 三元纳米管复合材料的合成及其电化学电容性能[J]. 应用化学, 2011, **28**(3):297-301.
- [12] Han Y Q, Hao L, Zhang X G. Preparation and Electrochemical Performances of Graphite Oxide/Polypyrrole Composites [J]. *Synth Met*, 2010, **160**(21/22):2336-2340.
- [13] Bose S, Kuila T, Uddin M E, et al. In-situ Synthesis and Characterization of Electrically Conductive Polypyrrole/Graphene Nanocomposites[J]. *Polymer*, 2010, **51**(25/26):5921-5928.
- [14] Zhang D C, Zhang X, Chen Y, et al. Enhanced Capacitance and Rate Capability of Graphene/Polypyrrole Composite as Electrode Material for Supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2011, **196**(14):5990-5996.
- [15] He C, Yang C H, Li Y F. Chemical Synthesis of Coral-like Nanowires and Nanowire Networks of Conducting Polypyrrole [J]. *Synth Met*, 2003, **139**(2):539-545.
- [16] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, **80**(6):1339.
- [17] Wu J L, Shen X P, Jiang L, et al. Solvothermal Synthesis and Characterization of Sandwich-Like Graphene/ ZnO Nanocomposites[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, **256**(9):2826-2830.
- [18] FU Ling, LIU Hongbo, WU Xumei, et al. Effect of Additives on Structures and Properties of Polypyrrole/Graphite Oxide Nanocomposites[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2006, **22**(3):145-148(in Chinese).
傅玲, 刘洪波, 吴旭梅, 等. 添加剂对聚吡咯/氧化石墨纳米复合材料结构和性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, **22**(3):145-148.
- [19] Kovtyukhova N, Buzaneva E, Senkevich A. Ultrathin Supported Graphite Oxide and Carbon Films[J]. *Carbon*, 1998, **36**(5/6):549-554.
- [20] Zhao D D, Zhou W J, Li H L, et al. Effects of Deposition Potential and Anneal Temperature on the Hexagonal Nanoporous Nickel Hydroxide Films[J]. *Chem Mater*, 2007, **19**(16):3882-3891.
- [21] Gupta V, Gupta S, Miura N. Potentiostatically Deposited Nanostructured $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ Layered Double Hydroxides as Electrode Materials for Redox-Supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2008, **175**(1):680-685.
- [22] Wang X F, You Z, Ruan D B. A Hybrid Metal Oxide Supercapacitor in Aqueous KOH Electrolyte[J]. *Chinese J Chem*, 2006, **24**(9):1126-1132.
- [23] Wang Y, Shi Z Q, Huang Y, et al. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(30):13103-13107.

- [24] Cao L, Xu F, Liang Y Y, *et al.* Preparation of the Novel Nanocomposite $\text{Co}(\text{OH})_2$ /Ultra-Stable Y Zeolite and Its Application as a Supercapacitor with High Energy Density[J]. *Adv Mater*, 2004, **16**(20):1853-1857.
- [25] Wu Q F, He K X, Mi H Y, *et al.* Electrochemical Capacitance of Polypyrrole Nanowire Prepared by Using Cetyltrimethylammonium Bromide(CTAB) as Soft Template[J]. *Mater Chem Phys*, 2007, **101**(2/3):367-371.

Synthesis of Polypyrrole/Reduced Graphene Oxide and Its Capacitive Properties

ZHANG Haiying, HU Zhongai^{*}, ZHANG Fuhai, LIANG Pengju, ZHANG Yajun,
YANG Yuying, ZHANG Ziyu, WU Hongying

(*Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education,*
Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and
Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract Polypyrrole/graphite oxide composites(PPy/GO) with different mass ratios were first prepared by *in situ* polymerization and then reduced by NaBH_4 to form polypyrrole/reduced graphene oxide(PPy/RGO). The morphology and structure of the composites were characterized by X-ray diffraction(XRD), Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) and field emission scanning electron microscopy(FESEM). The electrochemical performances of the composites were investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge discharge and electrochemical impedance techniques. The experimental results showed that the composites with the mass ratio of Py to GO up to 95:5 reached the specific capacitances of 401.5 and 314.5 F/g before and after reduction at the current density of 0.5 A/g, respectively, which were much higher in comparison with pristine GO(34.8 F/g) and PPy(267.5 F/g). The capacitance retention is about 62.5% for PPy/RGO after 1200 cycles, which is much better than those of 16.8% for PPy and 46.4% for PPy/GO, indicating that the PPy/RGO has a high cycle stability and potential as electrode material for supercapacitors.

Keywords supercapacitor, polypyrrole/graphite oxide, composite, electrochemical performances