

# 羧基化石墨烯基导电聚吡咯复合材料的超电容性能

李娜 肖迎红\* 鲁嘉 王延平 许崇正 杨小弟\*

(江苏省新型动力电池重点实验室, 南京师范大学化学与材料科学学院 南京 210097)

**摘要** 制备了羧基化石墨烯基聚吡咯复合物(CG/ppy)修饰电极,用循环伏安法和交流阻抗法研究了修饰电极的电化学行为,并对修饰电极进行了恒流充放电以及循环稳定性测试。实验结果表明,CG/ppy显著提高了玻碳电极在电解液中的电流响应,降低了玻碳电极在电解液中的电阻,修饰电极的比电容可达584 F/g,且经过1000次循环后比电容仍保持初始值的81%。首次将羧基化石墨烯基聚吡咯应用于电化学领域,证实了CG/ppy修饰电极在该领域中有潜在的应用价值。

**关键词** 羧基化石墨烯,聚吡咯,修饰电极,超级电容器

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)03-0354-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20205

超级电容器是一种性能介于电池与传统电容器之间的新型储能器件,作为一种优良的储能器件,超级电容器具有传统电池无法比拟的高功率密度、长循环寿命及脉冲充放电等性能,在电动汽车上具有潜在的应用价值,而且它也可作为备用电源或独立电源应用在通信工程、微电子器件和工业设备等领域<sup>[1-3]</sup>。电极材料是超级电容器最为关键的部分,也是决定其性能的主要因素,因此开发具有优异性能的电极材料是超级电容器研究中最核心的课题。

石墨烯(GN)是单原子厚度的碳原子层,近年才被发现的二维碳原子晶体,具有化学稳定性高、导电性能好和比表面积大等特性<sup>[4-6]</sup>。Yu等<sup>[7]</sup>以GN薄膜作电极材料,在2 mol/L KCl电解液下显示出135 F/g的比电容,远大于已报道的碳纳米管薄膜电容值。然而,由于片层之间的相互堆积,GN的实际电容仍然远低于期望。为充分发挥其优良特性,对GN进行改性十分必要,引入特定的官能团是目前进行石墨烯改性的主要途径之一<sup>[8-10]</sup>。此外,具有法拉第准电容特性的电活性材料与GN的复合可有效提高电极比电容。本文用一种表面改性后的石墨烯即羧基化石墨烯(CG)作为基础材料,理论依据为:CG边缘 $sp^2$ 杂化碳原子上大量的羧基与羰基官能团使CG很容易分散于水中<sup>[11-12]</sup>,同时这些含氧官能团使CG可与小极性分子或聚合物产生强烈相互作用而形成CG复合材料。微米/纳米结构的导电聚合物及其复合材料因其在电池、传感器、电容器和场致发射等方面的潜在应用引起了研究者的注意<sup>[13-18]</sup>。在众多导电聚合物中,聚吡咯(ppy)具有较高的室温电导率和完全可逆的电化学氧化还原特性<sup>[19]</sup>,因此,其电荷贮存能力较强,在空气中具有较好的稳定性<sup>[20-22]</sup>。CG的电负性官能团,尤其是羧基与羟基,可作为吡咯聚合的“活性点”。CG与ppy复合物可以同时拥有CG和ppy的物理和机械性能,例如导电性能、电化学活性等。

本文采用原位聚合法制备了CG/ppy,并将其修饰于电极表面,用循环伏安法和交流阻抗法研究了修饰电极的电化学行为,对修饰电极进行了恒流充放电以及循环稳定性测试。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

CHI660B型电化学工作站(上海辰华公司);JEM-2100型透射电子显微镜(日本JEOL公司);

2012-05-17收稿,2012-07-09修回

国家自然科学基金(20875047)、水利部(201201018)和江苏省优势学科资助项目

通讯联系人:杨小弟,教授;Tel:025-83598648; Fax:025-85891767; E-mail:yangxiaodi@njnu.edu.cn;研究方向:环境分析化学

共同通讯联系人:肖迎红,教授;Tel:025-83598648; Fax:025-85891767; E-mail:yhxiao@njnu.edu.cn;研究方向:高分子化学

Agilent 5100 型原子力显微镜(美国 Agilent 公司);傅里叶变换红外光谱仪(美国 Varian 公司);Labram HR800 型激光拉曼光谱仪(法国 Jobin Yvon 公司);D/max 2500VL/PC 型 X 射线衍射仪(日本理学公司);320P-013Star 型便捷式 pH 计(美国 Thermo-Orion 公司)。

CG 分散液(0.5 g/L,羧基含量为质量分数 5.0%,南京先锋纳米科技有限公司);吡咯(py,上海笛柏化学品技术有限公司);其它试剂均为分析纯,实验用水均为二次蒸馏水( $18.25 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ )。

### 1.2 CG/ppy 与 ppy 的制备

CG/ppy 的制备:取一定量 CG,实验前超声 30 min,加入 py 单体后超声 30 min,混合均匀后加入 1 mol/L  $\text{FeCl}_3$  溶液促进 py 单体的聚合,将混合液至于  $0 \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$  冰浴搅拌 6 h,反应结束后加入乙醇和去离子水离心多次,直至上层滤液澄清且 pH 值呈中性,倒掉上层清液,取出下层固体烘干备用。取一定量烘干后的固体粉末用乙醇配制成 0.5 g/L 的溶液。

ppy 的制备:取一定量 py 单体超声 30 min,加入 1 mol/L  $\text{FeCl}_3$  溶液,按照上述相同的方法制备 ppy 固体粉末,将 ppy 配制成 0.5 g/L 的溶液。

### 1.3 修饰电极的制备

CG/ppy 电极的制备:玻碳电极(GCE)依次用 0.3 和 0.05  $\mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  抛光至呈镜面,用水和无水乙醇先后清洗、水超声 2 min,最后用水冲洗干净并在室温下干燥。将 3  $\mu\text{L}$  质量分数为 5% Nafion 和 CG/ppy 混合液( $V(\text{Nafion}):V(\text{CG/ppy}) = 1:19$ )滴涂在 GCE 表面,室温干燥 6 h,得 CG/ppy 电极。

ppy 电极的制备:将 3  $\mu\text{L}$  质量分数为 5% Nafion 溶液和 ppy 混合液( $V(\text{Nafion}):V(\text{ppy}) = 1:19$ )滴涂在 GCE 表面,室温干燥 6 h,得 ppy 电极。

CG 电极的制备:将 3  $\mu\text{L}$  质量分数为 5% Nafion 溶液和 CG 混合液( $V(\text{Nafion}):V(\text{CG}) = 1:19$ )滴涂在 GCE 表面,室温干燥 6 h,得 CG 电极。

### 1.4 电化学测量

电化学测量在电化学工作站和三电极电化学池中完成。分别以 CG/ppy、ppy 及 CG 电极为工作电极,铂丝为对电极,银/氯化银为参比电极,文中所述的电位均相对于银/氯化银电极。

循环伏安测量和交流阻抗在 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  电解液中进行,每次测试前通  $\text{N}_2$  气 10 min,电位扫描范围为  $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ 。交流阻抗起始电位为 0.5 V,频率范围为 0.01 ~ 10000 Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电子显微镜与原子力显微镜

图 1A 为羧基化石墨烯(CG)电极的透射电子显微镜(TEM)图。从图 1A 可以看出,电极表面有皱褶的片状结构,能明显观察到双层甚至单层的 CG。图 1B 为羧基化石墨烯(CG)电极的 AFM 图。从图 1B 可以观察到 CG 的片层结构,图 1C 为 CG 片层的横截面图,CG 片层的厚度约为 0.98 nm。

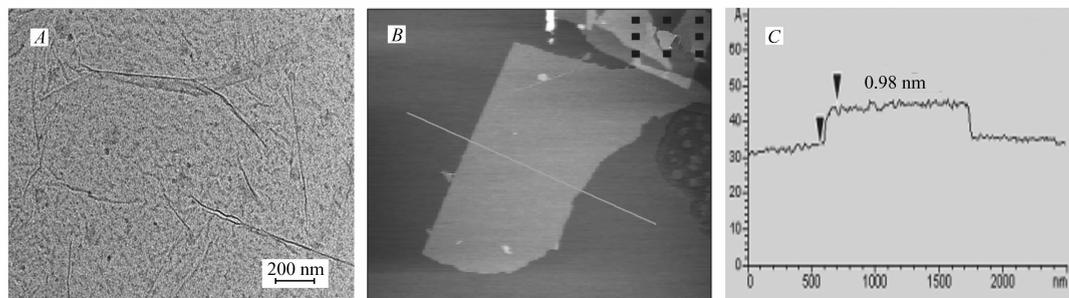


图 1 CG 的透射电子显微镜图(A)、原子力显微镜图(B)和横截面分析图(C)

Fig. 1 TEM(A), AFM(B) and cross section analysis(C) images of CG

### 2.2 红外光谱

图 2 为 CG/ppy、ppy 和 CG 的红外光谱图。由图 2 可见,CG/ppy 中出现一些特征吸收峰: $1714 \text{ cm}^{-1}$

处 C=O 伸缩振动峰, 1554  $\text{cm}^{-1}$  处 C—C 伸缩振动峰, 1452  $\text{cm}^{-1}$  处 C—N 特征振动峰以及 1047  $\text{cm}^{-1}$  处 C—H 振动峰<sup>[23-24]</sup>。CG 谱图中 3729、1340 和 1050  $\text{cm}^{-1}$  处振动归因于 O—H 的弯曲振动以及环氧化物(C—O—C)的伸缩振动, 1735  $\text{cm}^{-1}$  处振动归因于羧基中 C=O 的伸缩振动, 1630  $\text{cm}^{-1}$  处振动是 C 原子的  $sp^2$  杂化引起的。ppy 中 1540、1421 和 1024  $\text{cm}^{-1}$  处振动归因于 C—C、C—N 的伸缩振动以及吡咯环中 C—H 的平面振动<sup>[25]</sup>, 2843 和 2921  $\text{cm}^{-1}$  处振动为—CH<sub>2</sub> 的对称和不对称振动。CG/ppy 中 1554 和 1452  $\text{cm}^{-1}$  处特征吸收峰相对于 ppy 中 1540 和 1421  $\text{cm}^{-1}$  处振动峰的移动是 CG 与 ppy 间的  $\pi$ - $\pi$  共轭效应所致, 同时也说明 ppy 已成功掺入, 1047  $\text{cm}^{-1}$  处峰是 CG 中环氧化物(C—O—C)的伸缩振动峰。

### 2.3 拉曼光谱

为了进一步验证 CG/ppy 中含有 ppy, 用拉曼光谱进行表征。图 3 为 CG/ppy、ppy 和 CG 的拉曼光谱。CG 中 1350 和 1601  $\text{cm}^{-1}$  是 C 原子的  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化引起的, ppy 中 2878、2929 和 2978  $\text{cm}^{-1}$  归因于 C=C、C—N 的振动。CG/ppy 中 2886、2926 和 2975  $\text{cm}^{-1}$  处特征吸收峰的出现表明 ppy 已成功掺入, 1450  $\text{cm}^{-1}$  处特征吸收峰的出现表明 CG 已成功掺入。

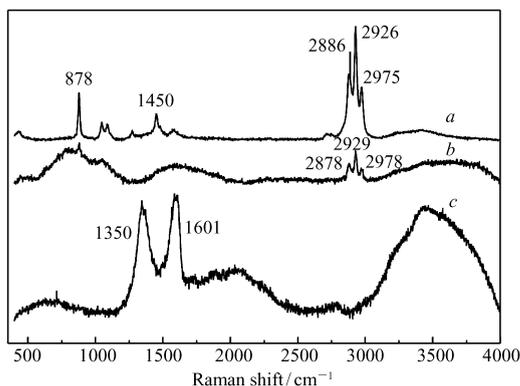


图3 CG/ppy(a)、ppy(b)和CG(c)的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of CG/ppy(a), ppy(b) and CG(c)

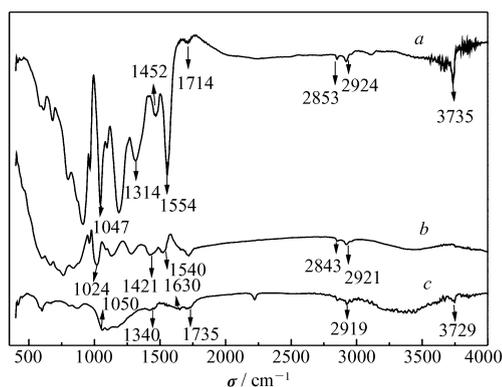


图2 CG/ppy(a)、ppy(b)和CG(c)的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CG/ppy(a), ppy(b) and CG(c)

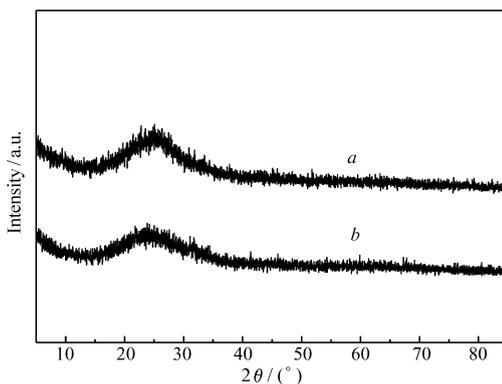


图4 CG/ppy(a)和ppy(b)的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of CG/ppy(a) and ppy(b)

### 2.4 XRD 谱

图 4 给出了 ppy 及 CG/ppy 的 XRD 谱, ppy 的 XRD 谱为一个大的宽峰, 俗称“馒头”峰<sup>[26]</sup>,  $2\theta = 25.64^\circ$ , 说明 ppy 的结晶度较低。CG/ppy 在  $2\theta = 24.88^\circ$  有一个大的宽峰, 对应层间距为 0.72 nm。

### 2.5 循环伏安曲线

图 5A 为不同的 py、CG 质量比制备的 CG/ppy 的循环伏安曲线, 扫速为 10 mV/s。当  $m(\text{py}) : m(\text{CG}) = 5:1$  时, 曲线的峰电流最大且沿电流零基线基本呈规整的矩形, 具有典型的双电层电容特性, 因此, 选取此时合成的 CG/ppy 为实验样品。图 5B 为  $m(\text{py}) : m(\text{CG}) = 5:1$  时合成的 CG/ppy、ppy 和 CG 及玻碳电极的循环伏安曲线。由图可见, CG/ppy 电极电化学响应电流明显高于其它电极, 且曲线有矩形区域, 说明相对于 ppy 和 CG, CG/ppy 使电极的电子传递和离子响应得到最大优化。

### 2.6 交流阻抗(EIS)

电化学交流阻抗法是用小幅度交流信号扰动电解池, 观察体系在稳态时对扰动跟随的情况。不同修饰电极的电化学阻抗谱图如图 6 所示。图 6A 为不同的 py 与 CG 质量比合成的 CG/ppy 的交流阻抗

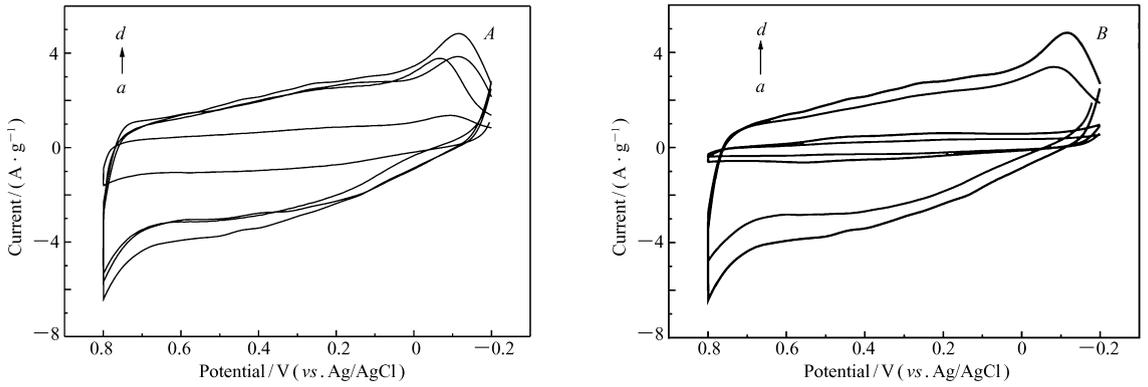


图5 不同py与CG质量比合成的CG/ppy循环伏安曲线(A)及实验样品CG/ppy、ppy和CG及裸电极的循环伏安曲线(b)

Fig. 5 (A) Cyclic voltammograms of CG/ppy with different mass ratio of py to CG ( $m(\text{CG}):m(\text{py})$ ): a. 15:1; b. 7:1; c. 3:1; d. 5:1; (B) Cyclic Voltammograms of CG/ppy(d), ppy(c), CG(b) and bare electrode(a)

图,起始电位为0.5 V,频率范围为0.01 ~ 10000 Hz,半圆与实轴( $Z'$ )在高频区的交点为材料的内阻值( $R_s$ ),沿实轴半圆的直径可获得传荷电阻 $R_{ct}$ 。不同py与CG质量比合成出的CG/ppy在高频区半圆探测不到,表明GG/ppy的传荷电阻很低,电导率较高。实验结果说明,当py与CG的质量比为5:1时合成出的CG/ppy传荷电阻最小。图6B说明,复合材料GG/ppy的 $R_{ct}$ 最小,该实验结果与循环伏安的结果一致。

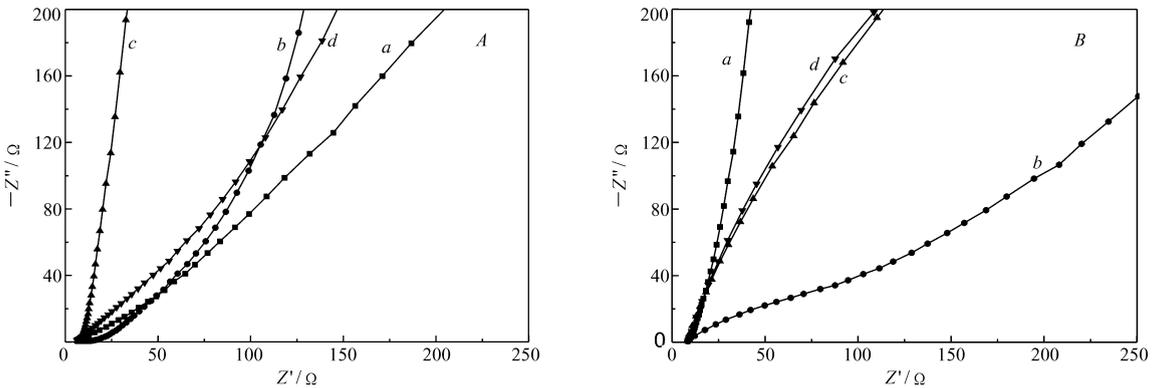


图6 不同py与CG质量比制备的CG/ppy交流阻抗图(A)及CG/ppy、ppy和CG电极以及裸电极交流阻抗图(B)

Fig. 6 (A) Nyquist plots of CG/ppy electrode prepared with different mass ratio of py to CG ( $m(\text{py}):m(\text{CG})$ ): a. 15:1; b. 7:1; c. 5:1; d. 3:1; (B) Nyquist plots of CG/ppy(a), ppy(b), CG(c) and bare electrode(d)

### 2.7 恒流充电测试

图7为CG/ppy和ppy电极的恒电流充放电曲线,通过恒电流充放电测试可获得准确的比电容。比电容的值可由下式求得:

$$C_m = \frac{Q}{\Delta V_m} = \frac{I \times t}{\Delta V \times m}$$

式中, $C_m$ 为比电容, $I$ 为所加恒定电流, $m$ 为工作电极中活性物质质量, $t$ 为放电时间, $\Delta V$ 为 $t$ 时间内的电压降。

CG/ppy的总电容可分为3个部分:1)电活性物质ppy在氧化还原过程中的法拉第感应电容;2)CG表面的功能团所贡献的法拉第感应电容;3)电极和电解液表面形成的双电层电容。计算可得CG/ppy比电容可达584 F/g,比文献上报道的同类复合物的比电容高<sup>[27]</sup>,且相对于ppy 364 F/g的比电容,此实验结果说明,CG的加入提高了ppy的比电容。

CG/ppy 具有较好的电化学储能性能,其原因可能有以下几个方面:1) 纳米尺寸的 CG 有利于电解液离子与 ppy 链充分接触发生感应氧化还原反应;2) ppy 能增加 CG 的层间距,因此电解液离子能够更好的接触 CG 表面,增加基于 CG 所贡献的双电层电容和感应电容。

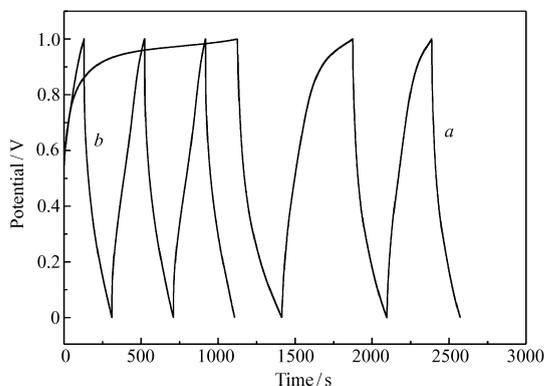


图7 CG/ppy(a)和 ppy(b)的充放电曲线

Fig.7 Charge-discharge curves of CG/ppy(a) and ppy(b)

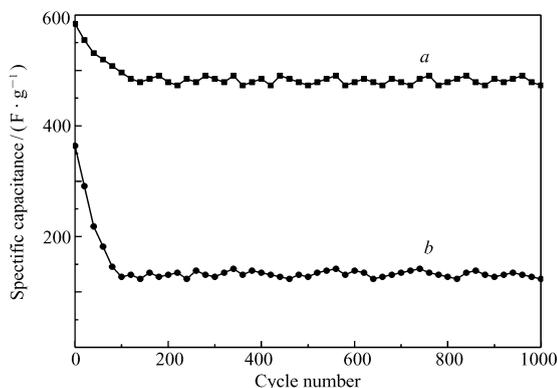


图8 CG/ppy 和 ppy 在 2 A/g 电流密度时的比电容

Fig.8 Specific capacitance of CG/ppy (a) and ppy (b) at a current density of 2 A/g

## 2.8 电化学稳定性

图8为CG/ppy和 ppy在2 A/g时的电化学循环稳定性测试。实验结果表明,CG/ppy在1000次循环后的最终比电容为473 F/g,而 ppy为124 F/g,证实了CG/ppy较 ppy的电化学稳定性有了很大的提高。

## 3 结论

利用原位聚合法制备不同质量比例的CG/ppy。纳米尺寸的CG提高了 ppy 氧化还原反应能力,ppy提高了CG所贡献的双电层电容和感应电容。电化学研究表明,CG可改善 ppy在充放电过程中的电荷传输,CG/ppy中 ppy的比电容贡献值可达584 F/g,高于纯 ppy的比电容364 F/g。此外,该复合材料具有良好的电化学稳定性,经过1000次连续充放电后比容量仍可保持初始值的81%。该研究为CG/ppy在超级电容器中的应用打下坚实的基础。

## 参 考 文 献

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries[J]. *Nature*, 2001, **414**:359-367.
- [2] Armand M, Tarascon J M. Building Better Batteries[J]. *Nature*, 2008, **451**:652-657.
- [3] Kang B, Ceder G. Battery Materials for Ultrafast Charging and Discharging[J]. *Nature*, 2009, **458**:190-193.
- [4] Chen D, Tang L H, Li J H. Graphene-Based Materials in Electrochemistry[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, **39**:3157-3180.
- [5] Wen Z H, Li J H. Hierarchically Structured Carbon Nanocomposites as Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage, Conversion and Biosensor Systems[J]. *J Mater Chem*, 2009, **19**:8707-8713.
- [6] Xiao L, Wen Z H, Ci S Q, et al. Carbon/Iron-Based Nanorod Catalysts for Hydrogen Production in Microbial Electrolysis Cells[J]. *Nano Energy*, 2012, **1**(2):195-220.
- [7] Yu A P, Roes I, Davies A, et al. Ultrathin, Transparent, and Flexible Graphene Films for Supercapacitor Application[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, **96**(25):253105-253108.
- [8] Geim A K, Novoselovs. The Rise of Graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, **6**:183-191.
- [9] Williams J R, DiCarlo L, Marcus C M. Quantum Hall Effect in a Gate-Controlled p-n Junction of Graphene[J]. *Science*, 2007, **317**(5838):638-641.
- [10] Service R F. Carbon Sheets an Atom Thick Give Rise to Graphene Dreams[J]. *Science*, 2009, **324**(5929):875-877.
- [11] Lerf A, He H, Forster M. Structure of Graphite Oxide Revisited[J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(23):4477-4482.
- [12] Szabo T, Tombacz E, Illes E. Enhanced Acidity and pH-Dependent Surface Charge Characterization of Successively Oxidized Graphite Oxides[J]. *Carbon*, 2006, **44**(3):537-545.
- [13] Nishide H, Oyaizu K. Materials Science-Toward Flexible Batteries[J]. *Science*, 2008, **319**:737-738.
- [14] Lakard B, Segut O, Lakard S. Potentiometric Miniaturized pH Sensors Based on Polypyrrole Films[J]. *Sens Actuators B*,

2007, **122**(1):101-108.

- [15] Sharma R K, Rastogi A C, Desu S B. Pulse Polymerized Polypyrrole Electrodes for High Energy Density Electrochemical Supercapacitor[J]. *Electrochem Commun*, 2008, **10**(2): 268-272.
- [16] Huang L Y, Hou W B, Liu Z P. Polypyrrole-Coated Styrene-Butyl Acrylate Copolymer Composite Particles with Tunable Conductivity[J]. *Chinese Sci Bull*, 2005, **50**(10):971-975.
- [17] Li F, Shi J J, Qin X. Synthesis and Supercapacitor Characteristics of PANI/CNTs Composites[J]. *Chinese Sci Bull*, 2010, **55**(11):1100-1106.
- [18] Wang X X, Yang T, Jiao K. Controllable Fabrication of Au Micro/Nanostructures on Self-Doped Polyaniline Nanofibers via Electrochemical Deposition and Its Application for DNA Immobilization[J]. *Chinese Sci Bull*, 2010, **55**(36):4125-4131.
- [19] Li Y F, Qian R Y. On the Nature of Redox Processes in the Cyclic Voltammetry of Polypyrrole Nitrate in Aqueous Solutions [J]. *J Electroanal Chem*, 1993, **362**(1/2):267-272.
- [20] Yang C, Liu P. Polypyrrole/Conductive Mica Composites: Preparation, Characterization, and Application in Supercapacitor [J]. *Synth Met*, 2010, **160**(7/8):768-773.
- [21] Wang J, Xu Y L, Chen X. Capacitance Properties of Single Wall Carbon Nanotube/Polypyrrole Composite Films[J]. *Sci Technol*, 2007, **67**(14):2981-2985.
- [22] Dione G, Dieng M M, Aaron J J, et al. New Composite Electrodes Made of Polypyrrole and Graphite: Construction, Optimization and Characterization[J]. *Power Sources*, 2007, **170**(2):441-449.
- [23] Li D, Muller M B, Gilje S, et al. Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, **3**:101-105.
- [24] Li X L, Zhang G Y, Bai X D, et al. Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, **3**:538-542.
- [25] Zhang L L, Zhao S Y, Xiao N T. Layered Graphene Oxide Nanostructures with Sandwiched Conducting Polymers as Supercapacitor Electrodes[J]. *Langmuir*, 2010, **26**(22):17624-17628.
- [26] AN Haoyuan, REN Li, WANG Lixin. Study on Synthesize and Conductivity of Polypyrrole and Its Composites[J]. *Funct Mater*, 2004, **35**:1151-1153 (in Chinese).  
安灏源, 任丽, 王立新. 聚吡咯及其复合材料的合成与导电性能研究[J]. *功能材料*, 2004, **35**:1151-1153.
- [27] ZHANG Renyi, ZHANG Xiaoyan, FAN Huajun, et al. Progress in Supercapacitors Based on Carbon Nanotubes[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(5):489-499 (in Chinese).  
章仁毅, 张小燕, 樊华军, 等. 基于碳纳米管的超级电容器研究进展[J]. *应用化学*, 2011, **28**(5):489-499.

## Supercapacity of Carboxyl Graphene-Based Electroconductive Polypyrrole Composite

LI Na, XIAO Yinghong\*, LU Jia, WANG Yanping, XU Chongzheng, YANG Xiaodi\*

(*Jiangsu Key Laboratory of New Power Batteries, College of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China*)

**Abstract** Carboxyl graphene-based polypyrrole (CG/ppy) modified electrode was prepared and its electrochemical properties were investigated via cyclic voltammetry and AC impedance. Additionally, galvanostatic charge-discharge tests and cycle stability tests were performed. Experimental results show that the CG/ppy significantly improves the current response of the bare electrode and reduces the resistance of the bare electrode in the supporting electrolyte. The specific capacitance of the CG/ppy modified electrode is up to 584 F/g and retains 81% of the initial value after 1000 cycles. Therefore CG/ppy modified electrode has potential application value in the field of electrochemical area.

**Keywords** carboxyl graphene, polypyrrole, modified electrode, supercapacitor