



厦门大学学报(自然科学版)

Journal of Xiamen University(Natural Science)

ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 聚苯胺纳米纤维@还原氧化石墨烯复合纳米卷及其在超级电容器中的应用
作者: 黄晓萍, 黄志锋, 苏炜华, 赵亚楠, 胡晓兰, 白华
收稿日期: 2019-03-19
网络首发日期: 2019-07-05
引用格式: 黄晓萍, 黄志锋, 苏炜华, 赵亚楠, 胡晓兰, 白华. 聚苯胺纳米纤维@还原氧化石墨烯复合纳米卷及其在超级电容器中的应用. 厦门大学学报(自然科学版). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190705.1235.002.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

聚苯胺纳米纤维@还原氧化石墨烯复合纳米卷及其在超级电容器中的应用

黄晓萍, 黄志锋, 苏炜华, 赵亚楠, 胡晓兰, 白 华✉

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

✉通信作者 baihua@xmu.edu.cn

摘要 聚苯胺是一种高比电容、高倍率性能的赝电容超级电容器电极材料, 但是其存在循环稳定性差的问题。本文设计利用还原氧化石墨烯纳米卷包裹聚苯胺纳米纤维以改善聚苯胺纳米纤维的循环稳定性。采用高沸点有机溶剂辅助冷冻干燥法制备了聚苯胺纳米纤维@还原氧化石墨烯纳米卷复合材料, 利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、能谱分析仪、傅里叶变换红外光谱以及 X-射线衍射等对该复合材料的形貌、组成和结构进行表征, 并采用循环伏安、恒流充放电、电化学阻抗等方法对其电容性能进行了研究。结果表明, 利用高沸点有机溶剂辅助冷冻干燥法能够成功将聚苯胺纳米纤维包裹进氧化石墨烯纳米卷中, 最终将氧化石墨烯还原后得到聚苯胺纳米纤维@还原氧化石墨烯纳米卷复合材料; 该复合材料经过 5 000 次循环充放电后电容量保持率达到 75%。当复合材料中的聚苯胺纳米纤维质量分数为 67%时, 该复合材料在 2.2 A/g 的电流密度下, 质量比电容达到 639 F/g, 表现出优异的电容性能。

关键词 聚苯胺纳米纤维; 还原氧化石墨烯; 纳米卷; 循环稳定性

中图分类号 O 646.21

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201903024

Polyanilinenanofiber@reduced graphene oxide nanoscroll composite and its application in supercapacitors

HUANG Xiaoping, HUANG Zhifeng, SU Weihua, ZHAO Yanan, HU Xiaolan, BAI Hua✉

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Polyaniline is a promising pseudocapacitance electrode material with large specific capacitance and high rate performance, but it is of poor cycle stability. In this paper, we design a new material that utilizes reduced graphene oxide nanoscroll to encapsulate polyaniline to improve the cycling stability of polyaniline. The polyanilinenanofiber@reducedgraphene oxide nanoscroll composite are prepared using an organic solvent-assisted lyophilization method. The morphology, composition, and structure of polyanilinenanofiber@reducedgraphene oxide nanoscroll composite are characterized using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray diffraction. Cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge, and AC impedance spectrum are used to investigate the supercapacitance performance of polyanilinenanofiber@reducedgraphene oxide nanoscroll composite. The results show that the organic solvent-assisted lyophilization method can successfully encapsulate polyaniline into the reduced graphene oxide nanoscroll. The capacitance retention of the composite material with nanoscroll structure reaches 75% after 5 000 cycles of charge and discharge. When the content of polyaniline in the composite is 67%, the composite has a specific capacitance of 639 F/g at a current density of 2.2 A/g, indicating excellent supercapacitance performance.

Key words polyanilinenanofiber; reduced graphene oxide; nanoscroll; cycling stability

超级电容器由于具有高功率密度 (10 kW/kg)、长循环寿命、高可靠性等优点^[1-3], 是一种极为重要的电化学储能器件。赝电容超级电容器具有较高的能量密度, 一直以来都是学术界关注的重点。在众多赝电容电极材料中, 聚苯胺 (polyaniline, PANI) 具有高理论电容 (约 800 F/g)、高电导率

收稿日期: 2019-03-19

基金项目: 国家自然科学基金 (21774104); 航空科学基金 (2016ZF68011)

网络首发时间:

网络首发地址:

(2~4 S/cm)、低制备成本和独特的掺杂过程^[4], 在超级电容器中表现出优异的性能, 被视为最具前景的材料之一。然而, 作为超级电容电极材料, PANI 存在循环稳定性差的问题^[4-5], 其中一个重要原因在于, 在循环充放电 (掺杂/去掺杂) 的过程中, 电解液离子在 PANI 链段中反复地迁入/迁出导致 PANI 产生较大的体积变化 (膨胀/收缩), 进而使其从电极表面脱落^[2, 6]。

石墨烯具有高弹性模量 (约 1 060 GPa)、高比表面积 (约 2 630 m²/g)、高电荷迁移率 (约 2.3×10⁵ cm²/(V s)) 等优异性能^[7-8], 可以为电极材料提供体积变化的缓冲空间^[9]。因此, 许多研究者尝试将 PANI 负载在石墨烯骨架上构筑复合材料以改善 PANI 的电化学性能, 提高 PANI 的赝电容性能及稳定性^[10-12]。但是, PANI 直接负载在石墨烯材料表面, 无法有效地解决 PANI 在循环充放电过程中因可逆体积膨胀导致其从电极表面脱落的问题。

本文中利用高沸点有机溶剂辅助冷冻干燥法^[13], 设计并制备了一种新的聚苯胺纳米纤维@还原氧化石墨烯纳米卷 (polyanilinenanofiber@reduced graphene oxide nanoscroll, PANINF@RGONS) 复合电极材料, 并采用循环伏安 (CV)、恒流充放电、电化学阻抗等方法对其电容性能进行了研究。

1 实验

1.1 原料

石墨粉 (325 目) 购自青岛华泰润滑密封科技有限责任公司; 苯胺、过硫酸铵、三氯甲烷、高锰酸钾、过氧化氢、浓硫酸、硝酸钠、水合肼、乙醇、二甲基亚砜 (DMSO) 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 实验用水均为超纯水。

1.2 PANINF 和氧化石墨烯 (GO) 的制备

PANINF 通过界面聚合法^[14]制备: 将 0.585 mL 苯胺单体溶于 10 mL 三氯甲烷中, 缓慢加入 20 mL 含有 1.4 mol/L HClO₄ 和 0.08 mol/L 过硫酸铵的水溶液, 形成界面, 然后该体系置于黑暗环境下反应 24 h 后, 取上层水分散液进行一周的透析处理, 得到 PANINF。

氧化石墨烯 (GO) 采用改进的 Hummers 法^[15]制备。

1.3 复合材料的制备

PANINF@RGONS 复合材料的制备: 将 GO 与 PANINF 分散液按一定比例混合 ($m(\text{GO}) : m(\text{PANINF})$) = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 6), 往 5 mL 混合分散液中加入 10 μL DMSO, 在 10 Pa 下冷冻干燥 24 h; 然后加入水合肼-乙醇 (体积比为 1 : 10) 溶液在 65 °C 下加热还原处理 3 h, 用超纯水透析后得到的产物分别命名为 PANINF@RGONS-33%、PANINF@RGONS-50%、PANINF@RGONS-67% 和 PANINF@RGONS-85%。

聚苯胺纳米纤维@还原氧化石墨烯纳米片 (PANINF@RGO) 复合材料的制备: 将 GO 与 PANINF 分散液按 $m(\text{GO}) : m(\text{PANI}) = 1 : 1$ 混合, 将 5 mL 混合分散液在 10 Pa 下冷冻干燥 24 h, 然后加入水合肼-乙醇 (体积比为 1 : 10) 溶液 65 °C 下加热还原处理 3 h, 用超纯水透析后得到的产物命名为 PANI@RGO-50%。

1.4 仪器与表征

扫描电子显微镜 (SEM) 照片在 HitachiSU-70 热场发射扫描电子显微镜上获得, 加速电压为 10 和 20 kV, 将样品粘贴在导电胶上喷金后观察。能谱分析 (EDS) 使用安装在 Hitachi SU-70 扫描电子显微镜上的 Oxford X-Max N50 进行。透射电子显微镜 (TEM) 照片在 JEM-2100 高分辨透射电镜上获得, 加速电压 200 kV, 将样品超声分散在乙醇中, 随后滴在铜网上, 烘干检测。X-射线衍射 (XRD) 谱图采用 Bruker-AXS X 射线衍射仪测试, 测试角度为 5°~70°, 扫描速度为 1 (°)/min。傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱测试采用 Nicolet Avatar 360 红外光谱仪, 测试条件为透射模式, 制样方法为 KBr 压片法: 取少量样品与 KBr 混合研磨均匀后在 20 MPa 下压片 15 s。

电化学测试表征采用 CHI660 电化学工作站, 采用三电极系统, 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂片为集流体, 将 PANINF@RGONS、PANINF@RGO 及石墨烯水凝胶压成圆片, PANINF@RGONS 及 PANINF@RGO 为工作电极、石墨烯水凝胶为对电极, 1 mol/L H₂SO₄ 溶液为电解液, 循环伏安

(CV) 测试的电压范围是 0~0.8 V, 扫描速度为 10 mV/s。PANINF@RGONS、PANINF@RGO 及石墨烯水凝胶测试前在电解液中浸泡 24 h。电化学性能采用 CV、恒电流充放电以及电化学阻抗的方法进行表征。本文所有的电容量均基于恒流充放电的测试结果, 质量比电容 (C_m) 计算如式 (1) 所示:

$$C_m = \frac{I\Delta t}{m(\Delta V - U)} \quad (1)$$

其中, I 为恒流充放电的放电电流, Δt 为放电时间, m 为工作电极的质量, ΔV 为工作电极的电压范围, U 为在放电过程中的电压降。

2 结果与讨论

2.1 PANINF@RGONS 的制备和微观形貌

我们此前发展了高沸点有机溶剂辅助冷冻干燥法^[13], 本文应用此法制备 PANINF@RGONS 复合材料, 过程如图 1 所示。首先我们将 GO 与界面聚合得到的 PANINF 混合, GO 纳米片和 PANINF 之间通过静电作用和 π - π 作用而发生自组装, PANINF 吸附在 GO 纳米片表面与其成为一个整体^[14]。随后加入 DMSO 进行冷冻干燥, DMSO 挥发速度差异导致 GO 纳米片两侧张力的不平衡致使 GO 纳米片卷曲形成 RGONS^[13], 此时吸附在 GO 纳米片表面的 PANINF 被卷入纳米卷中形成聚苯胺纳米纤维@氧化石墨烯纳米卷复合材料。最后, 用水合肼-乙醇 (体积比为 1:10) 混合溶液 65 °C 还原处理 3 h 得到 PANINF@RGONS 复合材料。

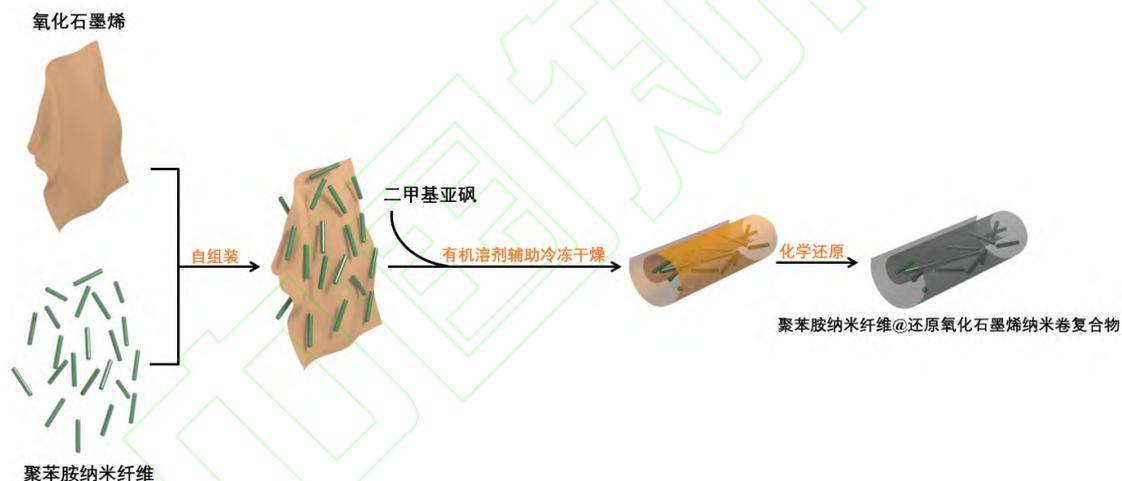
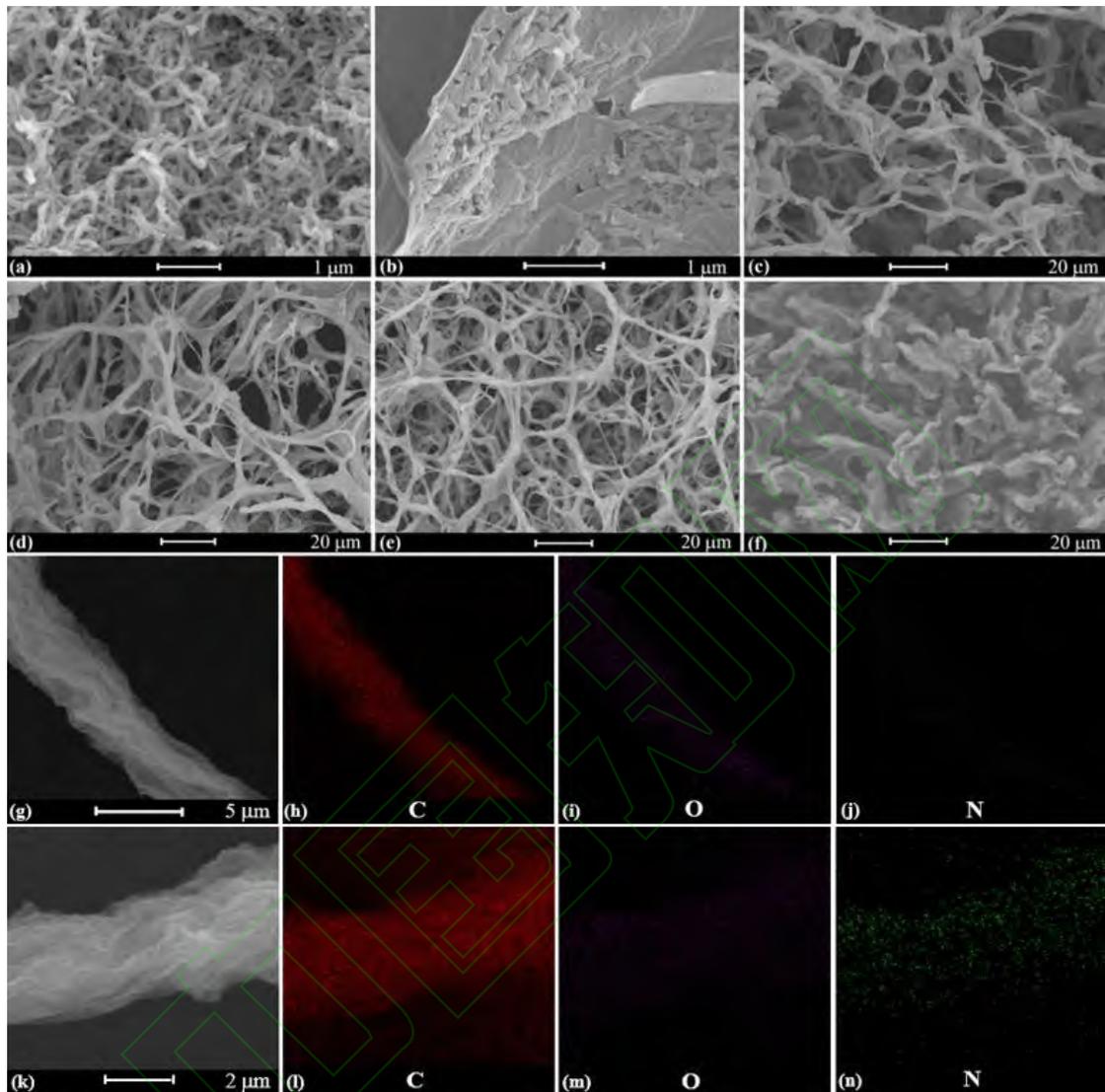


图 1 PANINF@RGONS 复合材料的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of PANINF@RGONS composites

图 2 为 PANINF、RGONS、PANINF@RGO、PANINF@RGONS 复合材料的 SEM 图和 RGONS、PANINF@RGONS-50%复合材料的 EDS 图。从图 2 (a) 可见, PANINF 呈现出三维的纤维状骨架形貌, 直径约为 120 nm, 长度为 0.5~2 μm 左右。界面聚合制备得到的 PANINF 具有较大的比表面积, 在直径方向上尺度较小, 有利于电解质在其内部的扩散。PANINF 与 GO 直接组装、还原所得到的材料如图 2 (b) 所示, PANINF 吸附在 RGO 表面, 这表明二者之间具有良好的相互作用力。从图 2 (c) ~ (f) 可以看出, PANINF@RGONS 的长度可达几十微米, 直径在 0.5~2 μm 之间, 互相缠绕呈三维多孔的网络结构。RGONS、PANINF@RGONS-50%复合材料的 EDS 结果 (图 2 (h) ~ (j)、(l) ~ (n)) 显示, 虽然在纳米卷表面未发现 PANINF, 但是面扫描之后依然可以观察到 N 元素的存在, 且其含量明显高于 RGONS 面扫描结果中的 N 元素, 证明其内部存在 PANINF。但当 PANINF 的质量分数达到 85% 时, PANINF@RGONS-85% 无法呈现卷状结构 (图 2 (f))。从图 2 (f) 可看出, PANINF 附着在有一定弯曲的 RGO 上, 这可能是因为在冷冻干燥的过程中, PANINF@RGONS-

85%中附着在 GO 纳米片上的 PANINF 过多, 导致 GO 纳米片厚度增加, 弯曲模量增大, 此时添加高沸点有机溶剂所产生的表面张力不足以驱动其发生卷曲。

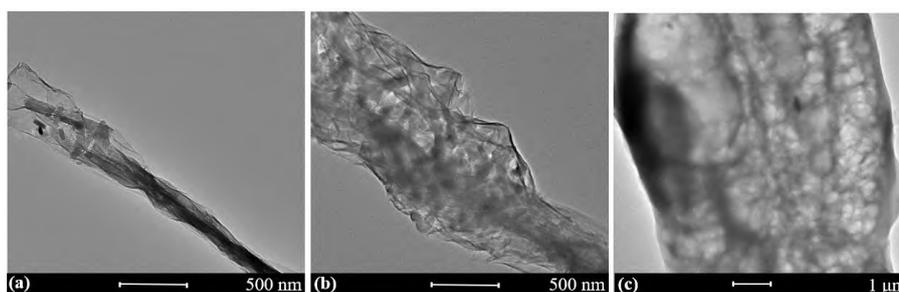


(a) PANINF; (b) PANINF@RGO; (c) PANINF@RGONS-33%; (d) PANINF@RGONS-50%; (e) PANINF@RGONS-67%; (f) PANINF@RGONS-85%; (g~j) RGONS.

图 2 PANINF、RGONS、PANINF@RGO、PANINF@RGONS 复合材料的 SEM (a~g) (k) 图及 RGONS、PANINF@RGONS-50% 复合材料的 EDS (h~j) (l~n) 图

Fig. 2 SEM images (a~g) of PANINF, RGONS, PANINF@RGO, PANINF@RGONS composites and EDS images of RGONS (h~j), PANINF@RGONS-50% (l~n) composites

通过图 3 可清晰观察到, PANINF@RGONS-33%、PANINF@RGONS-50% 和 PANINF@RGONS-67% 复合材料中, PANINF 均被包裹在纳米卷的内部, 并且随着 PANINF 质量分数的增大, 被包裹进纳米卷的 PANINF 的数量也增多。这表明 RGO 成功地包裹了 PANINF, 并且可以通过调节 PANINF 与 GO 之间的质量比, 制备不同 PANINF 质量分数的 PANINF@RGONS 复合材料。



(a) PANINF@RGONS-33%; (b) PANINF@RGONS-50%; (c) PANINF@RGONS-67%.

图3 PANINF@RGONS 复合材料的 TEM 图
Fig. 3 TEM images of PANINF@RGONS composites

2.2 X 射线衍射和红外光谱表征

PANINF、RGONS、PANINF@RGONS 的 XRD 图如图 4 (a) 所示。PANINF 在 $2\theta=20^\circ$ 、 25° 出现了衍射峰，分别对应 PANINF 的 (020) 和 (200) 晶面。 20° 的衍射峰为周期性平行于聚合物链的结构，在 25° 的衍射峰为周期性垂直于聚合物的分子链^[16-17]。在 RGONS 和 PANINF@RGONS 的 XRD 谱图中，在 $2\theta=10^\circ$ 处未观察到 GO 的特征峰，表明 GO 已经被完全还原。RGONS 层间堆积结构在 24° 出现^[18]，该峰与 PANINF 的特征峰相互重叠。PANINF、RGONS、PANINF@RGONS 的 FT-IR 吸收光谱如图 4 (b) 所示，在 3378 cm^{-1} 处较宽的吸收峰，对应 O-H 键的伸缩振动和 N-H 的伸缩振动。 1593 和 1497 cm^{-1} 为 PANINF 中的醌式环吸收峰， 1497 和 813 cm^{-1} 为 PANINF 中的苯式环吸收峰。对于 RGONS 来说，在 1565 和 1200 cm^{-1} 的吸收峰分别是 C=C 和 C-O-C 的伸缩振动峰^[19-20]。以上数据进一步表明了 PANINF@RGONS 复合材料中存在 PANINF 和 RGONS。

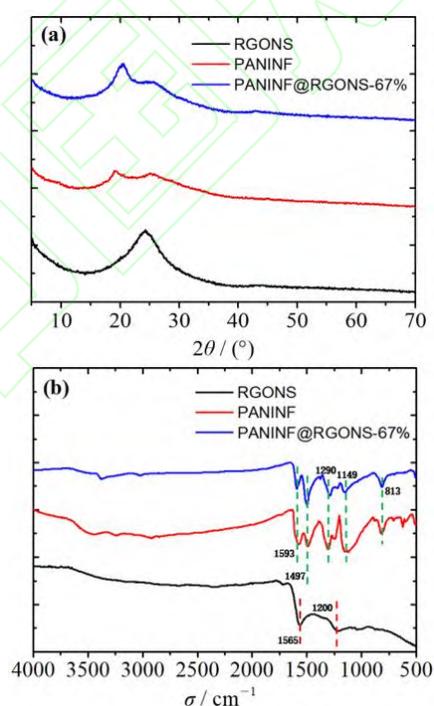


图4 PANI、RGONS、PANI@RGONS 的 XRD (a) 和 FT-IR 谱图 (b)
Fig. 4 XRD(a) patterns and FT-IR(b) spectra of PANI, RGONS, PANI@RGONS

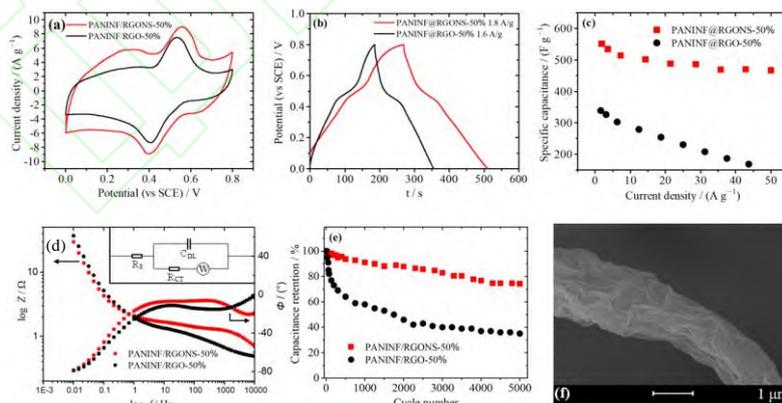
2.3 PANINF@RGONS 复合材料的电化学性能

本研究构建纳米卷结构的主要目的在于避免 PANINF 在循环充放电过程中因可逆体积变化导致其

从电极表面脱落, 以提高其循环稳定性能。图 5 显示了 PANINF@RGO-50% 与 PANINF@RGONS-50% 电极的电化学性能。图 5 (a) 是 PANINF@RGO-50% 与 PANINF@RGONS-50% 电极的循环伏安 (CV) 曲线对比图。因为有 PANINF 的存在, PANINF@RGO-50% 与 PANINF@RGONS-50% 电极的 CV 曲线在 0.40~0.55 V 位置附近出现一对氧化还原峰, 对应着 PANINF 由于亚胺结构水解而产生的苯胺寡聚物^[21]。图 5 (b) 是 PANINF@RGO-50% 电极在 1.6 A/g 与 PANINF@RGONS-50% 电极在 1.8 A/g 时的恒流充放电 (GCD) 曲线, 可以看出 PANINF@RGONS-50% 的充放电时间比 PANINF@RGO-50% 明显较长。

图 5 (c) 是根据式 (1) 得出的质量比电容 (C_m)。由图 5 (c) 可知, 在电流密度 2 A/g 左右时, PANINF@RGONS-50% 的 C_m 可达到 552 F/g, 而 PANINF@RGO-50% 仅有 338 F/g。这是由于 PANINF@RGONS-50% 的纳米卷结构的机械稳定性更好; 而 PANINF@RGO-50% 中 PANINF 与 RGO 纳米片的接触面积较小, PANINF 在电极材料还原、组装测试过程中可能发生脱落, 导致 PANINF 的实际质量分数减小, C_m 较低。当电流密度达到 50 A/g 时, PANINF@RGONS-50% 的 C_m 仅下降了 15%, 而 PANINF@RGO 在 45 A/g 时, C_m 则下降了 51%。其原因可能是纳米卷中 PANINF 和 RGO 的接触更好, 而 PANINF@RGO-50% 在高电流下局部压降比较大, 导致无效质量增加。上述结果表明纳米卷包裹的结构提高了复合材料的倍率性能。图 5 (d) 为 PANINF@RGO-50%、PANINF@RGONS-50% 的电化学阻抗谱 Bode 曲线, 该电极的等效电路如插图所示, 其中 R_s 为源自集流体石墨烯的串联电阻, C_{DL} 为双电层电容, R_{CT} 为聚苯胺法拉第反应的电荷转移电阻, W 为有限空间 Warburg 阻抗。在频率低于 1 Hz 时, 两个电极的相角迅速下降至 80° , 表现出电容行为。两电极在低频下的频率响应类似, 说明在小电压范围下二者具有类似的倍率性能。

进一步使用恒流充放电法比较了 PANINF@RGONS-50% 与 PANINF@RGO-50% 在 0~0.8 V 电压范围内的循环稳定性。如图 5 (e) 所示, 在循环过程中, PANINF@RGO-50% 的电容量快速下降, 经过 300 次循环测试后, 其电容量已下降至 70%, 5 000 次循环后电容量仅剩 35%。而 PANINF@RGONS-50% 在经过 5 000 次循环测试后, 其电容量保留了初始电容的 75%。通过对循环测试后的样品进行 SEM 表征 (图 5 (f)), 发现纳米卷结构并没有被破坏, 说明 PANINF 仍被包裹在纳米卷中。一方面, PANINF 外部的 RGONS 结构可在循环充放电过程中的为 PANINF 的体积变化提供缓冲空间, 另一方面, 纳米卷相互连接的三维网络结构可防止部分纳米卷自身从电极表面脱落, 从而达到提高循环稳定性的效果。综上, RGONS 的纳米卷特殊结构可以有效提高 PANINF 电极的循环稳定性。



(a) PANINF@RGO-50%、PANINF@RGONS-50% 的 CV 曲线; (b) PANINF@RGO-50%、PANINF@RGONS-50% 的 GCD 曲线; (c) PANINF@RGO-50%、PANINF@RGONS-50% 的倍率性能图; (d) PANINF@RGO-50%、PANINF@RGONS-50% 的 Bode 曲线; (e) PANINF@RGO-50%、PANINF@RGONS-50% 的循环稳定性能图; (f) PANINF@RGONS-50% 材料经过 5000 次循环充放电后的 SEM 图。

图 5 PANINF@RGO-50%、PANINF@RGONS-50% 电极的电化学性能图 (a~e) 及 PANINF@RGONS-50% 的 SEM 图 (f)

Fig. 5 The electrochemical performance (a~e) of PANINF@RGO-50% and PANINF@RGONS-50% electrode, and SEM image (f) of PANINF@RGONS-50%

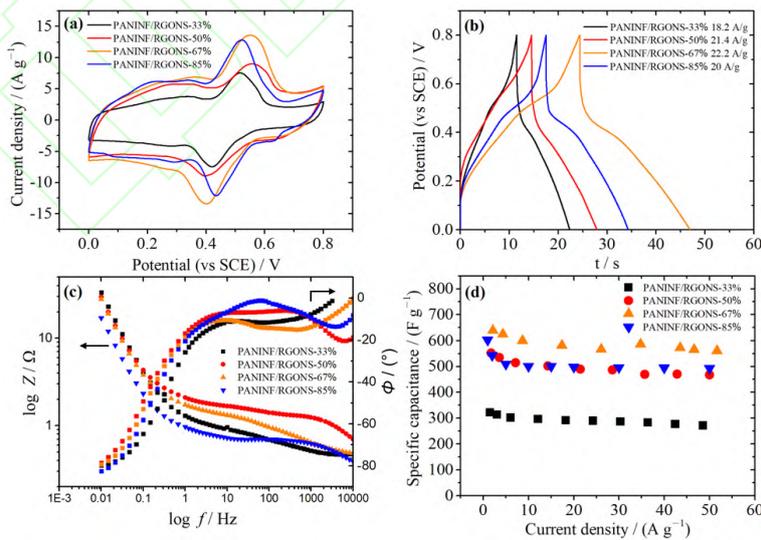
为了进一步优化 PANINF@RGONS 复合材料的性能,研究了纳米卷中 PANINF 与 RGONS 的质量比对电容性能的影响。从图 6 (a) 可看出 PANINF@RGONS 复合材料分别在 0.40 和 0.55 V 位置附近出现一对氧化还原峰,且 CV 曲线的电流密度随着 PANINF 质量分数的增加而增大。图 6 (b) 为不同复合材料在电流密度为 20 A/g 左右的恒流充放电曲线,曲线在 0.5 V 左右出现一个平台,对应着 CV 曲线中的氧化还原峰,是由苯胺寡聚物所产生。

图 6 (c) 为 PANINF@RGONS 复合材料的电化学阻抗谱 Bode 曲线,我们使用图 5 (d) 中插图所示的等效电路对器件的电化学阻抗谱进行拟合,其中有限空间的 Warburg 阻抗表达式如式 (2) 所示:

$$Z_w = \frac{R \coth(T\omega i)^p}{(T\omega i)^p} \quad (2)$$

R 、 T 和 p 为待拟合参数。拟合结果如表 1 所示,电极的电荷转移电阻 R_{CT} 在 0.2 ~ 0.7 Ω 之间,体现出聚苯胺的氧化还原具有较快的速度。有限长度 Warberg 阻抗中的参数描述了电极的赝电容行为。所有电极的 p 都接近于 0.5,这表明在低频下,所测试的电极都有接近理想电容的行为。其中 R 与有限扩散产生的等效电阻大小正相关,而 T 值决定了电极进入电容行为的转变频率,这两个参数值没有随着聚苯胺质量分数的增加而增大,说明聚苯胺的质量分数对扩散电阻和频率行为影响不大。上述结果表明,不同聚苯胺质量分数的复合纳米卷材料具有类似的电化学性质。

尽管不同聚苯胺质量分数的复合纳米卷材料具有类似的电化学性质,但是在不同电流密度下的 C_m (图 6 (d)) 仍有明显的差异。PANINF@RGONS-33% 在电流密度从 1.5 A/g (322 F/g) 增大到 48.5 A/g (272 F/g) 时,其 C_m 保持 84.4%。PANINF@RGONS-50% 在电流密度从 1.8 A/g (553 F/g) 增大到 50 A/g (467 F/g) 时,其 C_m 保持 84.6%。PANINF@RGONS-67% 在 2.2 A/g 的电流密度下, C_m 达到 639 F/g, 电流密度增大到 51.6 A/g (571 F/g) 时, C_m 保持为 88%。然而当 PANINF 在复合材料中质量分数为 85% 时,其在 1 A/g 的电流密度下, C_m 为 602 F/g, 当电流密度增大到 50 A/g 时,其 C_m 保持率为 82%,其电容性能低于 PANINF@RGONS-67%。原因是当 PANINF 的量增多时, PANINF 本身会发生聚集,导致 PANINF 与 RGO 接触不佳,因而在充放电过程中无法得到有效利用。上述结果表明, PANINF@RGONS-67% 复合材料具有适合的 PANINF 质量分数和形貌,表现出最佳的电容性能。



(a) CV 曲线; (b) GCD 曲线; (c) Bode 曲线; (d) 倍率性能。

图 6 PANINF@RGONS-33%、PANINF@RGONS-50%、PANINF@RGONS-67%、PANINF@RGONS-85% 电极的电化学性能
Fig. 6 The electrochemical performance of PANINF@RGO-33%, PANINF@RGONS-50% and PANINF@RGONS-67% electrodes

表1 等效电路各参数拟合结果
Tab. 1 The fitted parameters in the equivalent circuit

样品	R_s/Ω	C_{dl}/mF	R_{CT}/Ω	Ω	T	p	χ^2
PANINF@RGONS-33%	0.489	2.30	0.205	1.28	0.4610	4.530	0.018
PANINF@RGONS-50%	0.584	0.65	0.722	2.42	1.0730	4.460	0.063
PANINF@RGONS-67%	0.533	0.92	0.459	2.33	1.1280	4.540	0.075
PANINF@RGONS-85%	0.380	0.22	0.255	0.7810	5.690	4.600	0.054

3 结 论

本文中利用高沸点有机溶剂辅助冻干法,成功制备了 PANINF@RGONS 复合材料。由于纳米卷结构使 PANINF 与 RGO 接触更稳定,在电极组装测试过程中 PANINF 的有效质量更大;且纳米卷的特殊结构可缓冲 PANINF 在循环充放电过程中的可逆体积变化,并且能够有效防止 PANINF 从电极表面脱落。所以,相比于没有纳米卷结构的 PANINF@RGO 纳米片复合材料, PANINF@RGONS 复合材料具有更高的质量比电容以及更加优秀的循环稳定性能。PANINF@RGONS 复合材料的质量比电容最大可达到 639 F/g,且循环充放电 5 000 次后,仍保持 75% 的电容量。因此,这种纳米卷复合材料是一种很有应用前景的超级电容器电极材料。此外,考虑到电极材料在充放电过程的体积变化和粉化是一个很常见的现象,纳米卷包裹的策略也可用于制备其他复合电极材料,以提升超级电容器和锂离子电池的性能。

参考文献:

- [1] JIANG H, LEE P S, LI C. 3D carbon based nanostructures for advanced supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(1): 41-53.
- [2] SIMON P, GOGOTIS Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845-854.
- [3] MILLER J R, SIMON P. Materials science - Electrochemical capacitors for energy management[J]. *Science*, 2008, 321(5889): 651-652.
- [4] CHEN W, XIA C, RAKHI R B, et al. A general approach toward enhancement of pseudocapacitive performance of conducting polymers by redox-active electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 521-526.
- [5] XIA C, CHEN W, WANG X, et al. Highly stable supercapacitors with conducting polymer core-shell electrodes for energy storage applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(8): 1401805.
- [6] MILLER J, BURKE A. Electrochemical capacitors: challenges and opportunities for real-world applications[J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2008, 17: 53-57.
- [7] CHAE H K, SIBERIO-PEREZ D Y, KIM J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. *Nature*, 2004, 427(6974): 523-527.
- [8] KIM K S, ZHAO Y, JANG H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706-710.
- [9] WANG S, MA L, GAN M, et al. Free-standing 3D graphene/polyaniline composite film electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299: 347-355.
- [10] MIAO P, HE J, SANG Z, et al. Hydrothermal growth of 3D graphene on nickel foam as a substrate of nickel-cobalt-sulfur for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 613-623.
- [11] LIU Y, MA Y, GUANG S, et al. Facile fabrication of three-dimensional highly ordered structural polyaniline-graphene bulk hybrid materials for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(3): 813-823.
- [12] XU J, WANG K, ZU SZ, et al. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(9): 5019-5026.
- [13] 黄志峰. 二维纳米材料的制备及其构象控制[D]. 厦门: 厦门大学, 2016: 49-59.
- [14] WU Q, XU Y, YAO Z, et al. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(4): 1963-1970.
- [15] CHEN Y, CHEN K, BAI H, et al. Electrochemically reduced graphene porous material as light absorber for light-driven thermoelectric generator[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(34): 17800-17804.
- [16] GROVER S, GOEL S, SAHU V, et al. Asymmetric supercapacitive characteristics of PANI embedded holey graphene nanoribbons[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(7): 1460-1469.
- [17] WU W, LI Y, ZHAO G, et al. Aldehyde-poly(ethylene glycol) modified graphene oxide/conducting polymers composite as high-performance electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(42): 18058-18069.
- [18] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 797-828.
- [19] CHEN H, WU M, LI C. Structural integrity versus lateral size: Enhancing graphene-based film materials by reducing planar defects rather than flake boundary[J]. *Carbon*, 2018, 139: 216-225.
- [20] HU H, LIU S, HANIF M, et al. Three-dimensional cross-linked carbon network wrapped with ordered polyaniline nanowires for high-performance pseudo-supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268: 451-458.
- [21] ZHANG Q E, ZHOU A A, WANG J J, et al. Degradation-induced capacitance: a new insight into the superior capacitive performance of polyaniline/graphene composites[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(11): 2372-2382.