

文章编号:1674-2869(2015)05-0051-04

# 甲基橙修饰石墨烯的制备及电容性能

杨 文,陆 慧,张 芳,谢岁岁,杜飞鹏\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了改善石墨烯的分散性和提高石墨烯的比电容,采用非共价键表面修饰方法,在氧化石墨烯还原过程中加入甲基橙,利用甲基橙与石墨烯的  $\pi-\pi$  相互作用,将甲基橙接枝在石墨烯的表面,成功地制备了甲基橙接枝石墨烯.采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)及电化学工作站,对改性石墨烯的组成、结构及电化学性能进行了测试.FTIR 测试证实了甲基橙成功地接枝到石墨烯的表面,FESEM 显示改性石墨烯片层剥离比较好;水溶性测试显示与未改性的石墨烯相比,甲基橙改性的石墨烯在水中具有良好的分散性.电化学循环伏安法显示改性石墨烯作为电极材料具有良好的电容倍率特性,而且恒电流充放电测试也显示了当电流密度为 0.15 A/g 时,改性石墨烯的比电容达到 101 F/g.

**关键词:**电极材料;表面改性;电化学;超级电容器

中图分类号:O633

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.010

## 0 引 言

石墨烯为一个碳原子厚度的二维材料,在光、电、磁等领域具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>.但是其易于团聚的缺点,限制了它的应用前景.当前,很多研究人员采用化学修饰的方法,对石墨烯的表面进行改性,减弱石墨烯的片与片之间的团聚趋势.石墨烯的表面修饰方法有共价接枝修饰及非共价接枝修饰的方法<sup>[4-6]</sup>.共价接枝改性主要是利用石墨烯的边界或表面上的活性基团(如羧基、羟基、环氧基等)和缺陷(卡宾碳原子),将具有特定功能的小分子和高分子选择性接枝在石墨烯的表面,既改善了石墨烯的加工性(如分散性和溶解性),又获得了具有光、电、磁等特殊功能的改性石墨烯,但是共价修饰会破坏石墨烯的本征结构,并改变石墨烯优异的物理化学性质.非共价修饰主要是利用石墨烯的大比表面积或离域  $\pi$  键,将具有  $\pi$  键或没有  $\pi$  键的小分子或高分子接枝到石墨烯的表面,其中具有大  $\pi$  共轭结构的物质能与石墨烯  $\pi-\pi$  相互作用,形成稳定的分散体系,从而发挥石墨烯的优异性能.

本论文将价廉易得的甲基橙分子修饰到石墨烯的表面,一方面利用甲基橙的  $\pi$  键与石墨烯相互作用,将甲基橙修饰在石墨烯的表面,另一方面利用甲基橙的离子键,增强石墨烯的溶解性和加工性.甲基橙的修饰不仅剥离了石墨烯片层,使其不易团

聚,更保持了其自身优异的性能不被劣化.

## 1 实验部分

### 1.1 氧化石墨(GO)制备

首先,将 500 mg 天然石墨、250 mg 硝酸钾、1.5 g 高锰酸钾和 100 mL 浓硫酸一起加到冰浴中的圆底烧瓶中,搅拌 2 h 后在室温条件下恒温 30 min;再向其中缓慢加入 200 mL  $H_2O$ ,并升温至 98℃恒温 15 min;然后用温水稀释至 600 mL,在搅拌下向其中加入 100 mL 的  $H_2O_2$ (质量分数 5%),并趁热过滤,紧接着用质量分数为 5%的盐酸溶液洗涤,将过滤后的黄褐色泥状固体在真空干燥箱中 60℃干燥,得到 GO.

### 1.2 甲基橙接枝石墨烯(MO/GR)的制备

取 0.17 g GO 超声分散于 100 mL 的  $H_2O$  中,待分散均匀后,升高分散液的温度至 60℃,再向其中加入 0.85 g 甲基橙,并搅拌 24 h.然后,向甲基橙/氧化石墨烯的溶液中加入 3.0 g  $NaBH_4$ ,在 98℃油浴下冷凝回流 24 h;反应完成后,趁热抽滤,并用蒸馏水多次洗涤直至滤液呈无色时为止;最后,将固体在真空烘箱中 60℃干燥 24 h,得到 MO/GR.

作为对照试验,我们对氧化石墨烯直接还原制备未修饰的石墨烯(GR),制备过程和上述过程类似,只是步骤中没有加入甲基橙.

收稿日期:2015-03-02

基金项目:国家自然科学基金(51373126);武汉工程大学科学研究基金(K201464)

作者简介:杨 文(1989-),女,湖北随州人,硕士研究生.研究方向:功能高分子材料.\* 通信联系人

### 1.3 表征

红外光谱采用 Nicolet 傅立叶红外光谱仪 (Nicolet 5700) 测试; 样品形貌 Sirion 场发射扫描电子显微镜 (Sirion 200) 及 JEOL 透射电子显微镜 (JEOL 2100) 进行观察. 电化学性能采用 CHI660D 电化学工作站进行测试. 将一定质量的 MO/GR 负载在玻碳电极上, 电解质为浓度为  $1 \text{ mol/dm}^3$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液, 采用三电极方式并用循环伏安法 (CV) 及计时电位法 (CP) 进行测试. CV 的扫描速率分别为 200、100、50、20  $\text{mV/s}$ , 电势范围在 0~1 V 之间. CP 的最大电势为 1.0 V, 最小电势为 0 V, 电流密度分别为 0.15、0.25、0.4、0.5  $\text{A/g}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯的改性

尽管甲基橙 (MO) 含有磺酸基团, 但是由于结构中含有偶氮苯单元, 强的苯环之间的  $\pi-\pi$  作用, 导致该物质微溶于冷水. 但是, 需要注意的是 MO 易溶于热水. 而氧化石墨烯尽管含有大量的含氧基团, 共轭结构不如石墨烯多, 但 GO 片的离域  $\pi$  键仍然占有相当多的比例. 因此, 可以利用 MO 与 GO 的  $\pi-\pi$  相互作用, 在 GO 还原为 GR 过程中, 将 MO 接枝到石墨烯的表面, 避免石墨烯的团聚, 得到剥离的单层或者层数较少的石墨烯.

在我们以前的报道中, GR 对红外光谱吸收严重, 因此在整个红外光谱图中, GR 几乎没有明显的伸缩振动峰出现<sup>[7-8]</sup>. 图 1 为 MO/GR 的红外光谱. 图中  $1110 \text{ cm}^{-1}$  处强而宽的吸收峰是磺酸根 ( $-\text{SO}_3^-$ ) 的伸缩振动峰;  $1384 \text{ cm}^{-1}$  处为叔胺的伸缩振动峰;  $1578 \text{ cm}^{-1}$  以及  $3143 \text{ cm}^{-1}$  等为苯环的骨架振动峰;  $2930 \text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  中 C—H 的伸缩振动峰;  $1657 \text{ cm}^{-1}$  显示为  $-\text{N}=\text{N}-$  键的伸缩振动峰. 因此, 红外光谱分析证实了甲基橙与石墨烯确实通过  $\pi-\pi$  相互作用而接枝在石墨烯的表面, 实现了对石墨烯的表面改性.

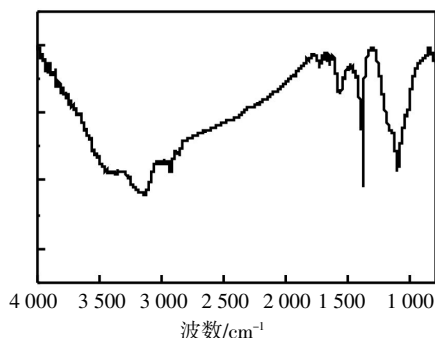


图 1 甲基橙/石墨烯的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of MO/GR

对 MO/GR 的形貌采用 SEM 和 TEM 观察. 如图 2 所示, SEM 观察到在 MO 的作用下, GR 呈很薄的片层结构, 其维度大概在几微米到  $10 \mu\text{m}$  的范围内. 而且 MO/GR 片的表面呈现一定的皱褶, 片的边缘有一定的卷曲形状. 而 TEM 图片显示改性石墨烯片层几乎透明, 这也说明了石墨烯非常薄, 可能是单层或几层的石墨烯结构, 石墨烯层数的确定需要进一步做拉曼测试而确定. 而 TEM 图也显示出石墨烯呈现一些皱褶结构. 这些皱褶实际上是由石墨被强氧化后, 石墨单原子层结构被破坏而造成的缺陷.

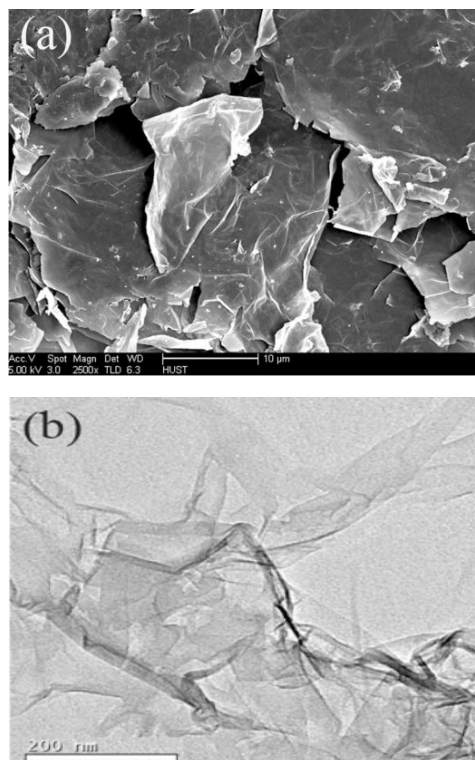


图 2 MO/GR 的 SEM 照片 (a) 及 TEM 照片 (b)

Fig.2 SEM image (a) and TEM image (b) of MO/GR

将氧化石墨烯 (GO)、石墨烯 (GR) 及甲基橙/石墨烯 (MO/GR) 分散到  $\text{H}_2\text{O}$  中形成  $0.5 \text{ mg/mL}$  的悬浮液, 分散均匀后再静置 24 h, 观察 3 种粉体材料在  $\text{H}_2\text{O}$  中的溶解性. 如图 3 所示, 从图 3(a) 中可以看出氧化石墨烯经过超声分散后在水中能形成稳定的分散液, 该分散液呈橙黄色, 且在离心管的底部并没有发现沉淀析出. 该结果表明, GO 含有的大量羟基和羧酸根赋予 GO 良好的水溶性, 而水的溶剂化作用使 GO 易于在水溶液中剥离成单片或层数较少的片层结构. 从图 3(b) 中可以看到, 石墨烯悬浮液经超声分散再静置 24 h 后, 肉眼可见一些大的颗粒物悬浮在水中, 且容器底部也能发现一些黑色的沉淀物存在. 这主要是由于未改性的石墨

烯的片与片之间存在较大的范德华力,该作用力迫使石墨烯聚集在一起形成团聚的颗粒物,较重的聚集体克服浮力作用而沉入水底.图3(c)为MO/GR的黑褐色悬浮液,可以观察到MO/GR在水中具有良好的分散性,静置24 h后也没有沉淀析出.因此,MO的修饰,使GR的片与片之间存在较大的排斥力,避免了石墨烯的团聚,增强了石墨烯在水溶液中的分散性.

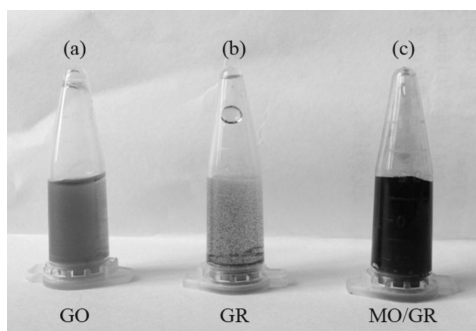


图3 氧化石墨烯、石墨烯及甲基橙/石墨烯的溶解性

Fig.3 The water-solubility of GO, GR, and MO/GR

## 2.2 电化学测试

图4为MO/GR在不同扫速下的CV曲线.由CV曲线可以观察到曲线的整体形状随扫速增大而变化比较小,这说明了MO/GR作为超级电容器电极材料具有良好的电荷传导性能和电容特性,且电容倍率特性较好.另外,从CV曲线所包含的面积大小初步可以看出,扫速越小,MO/GR电极材料电容越大,扫速越大,MO/GR电极材料电容越小.这主要是因为,扫速增大,电荷不能及时的从材料内部迁移到电极表面,导致电容变小,而慢的扫速能使电极内电荷传输比较充分,以致扫速慢的情况下电容比较大.而从图4可以看到,尽管随扫速增大,CV曲线的面积略有减小,但是变化并不太明显,这也说明在扫速为20~200 mV/s的范围内,MO/GR电极材料的电容保持率比较高.

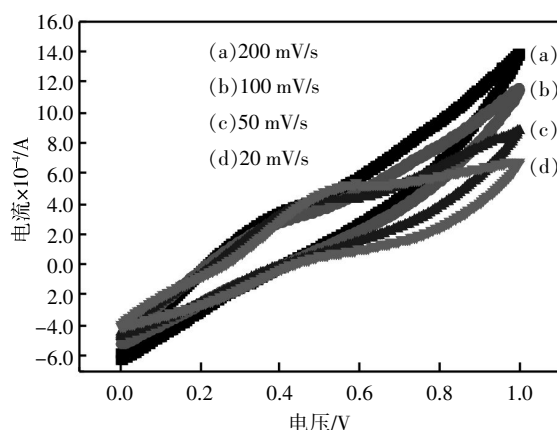


图4 MO/GR在不同扫速下的循环伏安曲线

Fig.4 CV curves of MO/GR at different scan rate

图5是MO/GR在不同电流密度时的计时电位曲线,电流密度分别为0.15、0.25、0.4、0.5 A/g.从图中可以看出,增大充放电的电流密度,充放电的时间变短.可以根据计时电位法,计算出不同电流密度条件下,MO/GR电极材料的比电容.计算公式如下:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (1)$$

其中,C为比电容,I/m为电流密度, $\Delta t$ 为充电或放电所需时间, $\Delta V$ 为电势差.经计算,电流密度为0.15 A/g时,MO/GR的比电容为101 F/g,此时完成一次充放电需要的时间为345 s;电流密度为0.25 A/g时,MO/GR的比电容为80 F/g,完成一次充放电需要的时间为158 s.在以前的报道中,未改性石墨烯的比电容不超过90 F/g<sup>[7-8]</sup>.因此,MO改性有利于改善石墨烯表面与电解质的浸润性,改善了电荷的传输,从而改善了石墨烯的电容性质.但是,随着电流密度的增大,尽管充放电时间大大缩短,MO/GR的比电容值下降非常厉害,电流密度为0.4 A/g时,MO/GR的比电容为40 F/g,电流密度为0.5 A/g时,MO/GR的比电容为25 F/g.比电容下降的原因还是归因于电流密度增大而充放电时间缩短,导致电极材料内的电荷不能充分有效的迁移.当电流密度过大,可能只有靠近电极表面附近的电荷参与了充放电过程,而电极材料内部大部分的电荷来不及发生迁移.

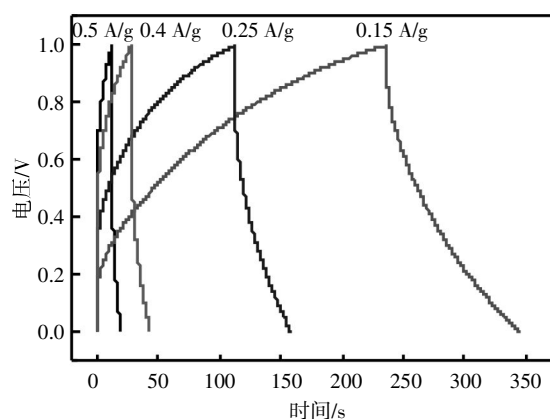


图5 MO/GR在不同电流密度下的计时电位曲线

Fig.5 CP curves of MO/GR at different current density

## 3 结语

利用 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,成功的将MO接枝在GR的表面.MO的离子特性,赋予GR良好的水溶液分散性.而MO的接枝阻止了GR的团聚趋势,使GR呈单层或层数较少的结构.MO/GR作为超级电容器电极材料具有良好的电荷传导性能和电容特

性,且电容倍率特性较好,当充放电的电流密度为 0.15 A/g 时,MO/GR 电极材料的比电容为 101 F/g,在超级电容器领域具有较好的应用前景。

## 致 谢

感谢国家自然科学基金委员会及武汉工程大学的资助!

## 参考文献

- [1] 李亮,朱寒冰,喻丹,等. 甲基橙掺杂聚吡咯/氧化石墨烯复合材料[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(5): 43-46.  
LI Liang, ZHU Han-bing, YU Dian, et al. Composites of polypyrrole/graphene oxide doped by methyl orange [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(5): 43-46. (in Chinese)
- [2] 万其进,廖华玲,刘义,等. 石墨烯修饰电极同时测定邻苯二酚和对苯二酚[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(2): 16-23.  
WAN Qi-jing, LIAO Hua-ling, LIU Yi, et al. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone in graphene modified electrode[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(2): 16-23. (in Chinese)
- [3] 李亮,胡军,班兴明,等. 石墨烯的制备及表征[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(8): 46-50.  
LI Liang, HU Jun, BAN Xin-ming, et al. Preparation and characterization of graphene [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(8): 46-50. (in Chinese)
- [4] POTTSA J, DREYER D, BIELAWSKI C, et al. Graphene-based polymer nanocomposites [J], Polymer, 2011, 52(1): 5-25.
- [5] García-Valdez O, Ledezma-Rodríguez R, Saldívar-Guerra E, et al. Graphene oxide modification with graft polymers via nitroxide mediated radical polymerization [J]. Polymer, 2014, 55(10): 2347-2355.
- [6] BEKYAROVA E, SARKAR S, NIYOGI S, et al. Advances in the chemical modification of epitaxial graphene [J]. J Phys D, 2012, 45(15): 154009.
- [7] DU F, WANG J, TANG C, et al. Enhanced electrochemical capacitance of polyaniline/graphene hybrid nanosheets with graphene as templates [J]. Composites Part B, 2013, 53: 376-381.
- [8] DU F, WANG J, TANG C, et al. Water-soluble graphene grafted by poly (sodium 4-styrenesulfonate) for enhancement of electric capacitance [J]. Nanotechnology, 2012, 23: 475704.

## Preparation and capacitive properties of methyl orange modified graphene

*YANG Wen, LU Hui, ZHANG Fang, XIE Sui-sui, DU Fei-peng*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To improve the dispersion of graphene and enhance specific capacitance of graphene, methyl orange(MO) was successfully grafted on the surface of graphene via strong  $\pi-\pi$  interaction between graphene and MO in reaction system during the reduction process of graphene oxide with non-covalent surface modification method. The composition, structure and electrochemical properties of the modified graphene were tested with infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and electrochemical workstation. FTIR confirms that methyl orange successfully graft onto the surface of graphene, and FESEM shows the modified graphene exists in single layer or few layers. Water-solubility test shows the methyl orange modified graphene has better dispersion compared to the unmodified graphene in water. Cyclic voltammetry shows the modified graphene as electrode material has a good rate capability. And constant current charge-discharge test shows that the specific capacitance of modified graphene can reach 101 F/g when the current density is 0.15 A/g.

**Keywords:** electrode; surface modification; electrochemistry; supercapacitor

本文编辑: 龚晓宁