

文章编号:1674-2869(2017)05-0455-06

# 氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶的制备与性能

朱珍妮,熊惠之,喻湘华,李 亮\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘 要:**为了拓展石墨烯凝胶在超级电容器方面的应用,采用氨水与水合肼作为掺杂剂和还原剂,通过与氧化石墨烯的水热反应制备了氮掺杂石墨烯凝胶,并进一步运用原位聚合的方法在氮掺杂石墨烯凝胶上负载聚苯胺,得到氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶.利用X射线衍射、扫描电子显微镜对产物的结构和微观形貌进行表征,采用循环伏安、恒电流充放电等方法测试其电化学性能.结果表明,氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶与纯氮掺杂石墨烯凝胶相比,电化学性能有显著的提高.当扫描速率为10 mV/s时,复合凝胶的比电容约为500 F/g;在恒电流充放电实验中,当电流密度增加到10 A/g时,复合凝胶的比电容仍然保持在约400 F/g.当循环伏安扫描1 000圈后,比电容的保持率达到80%.这些表明氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶拥有突出的电化学性能,也表明了氮掺杂石墨烯/聚苯胺在超级电容器方面将会有很好的应用前景.

**关键词:**石墨烯;聚苯胺;凝胶;电化学性能;超级电容器

中图分类号:O633

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.05.009

## Preparation of Nitrogen-Doped Graphene/Polyaniline Composite Hydrogels and Their Performance

ZHU Zhenni, XIONG Huizhi, YU Xianghua, LI Liang\*

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

**Abstract:** For the development of graphene hydrogel in supercapacitors, nitrogen-doped graphene hydrogels were first prepared by the hydrothermal method using ammonia and hydrazine hydrate as the nitrogen resource and reducing agent, respectively. Then, the nitrogen-doped graphene/polyaniline composite hydrogels were synthesized by in-situ polymerization of aniline monomer into nitrogen-doped graphene hydrogel. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to characterize the structure and microstructure of the products. The electrochemical performances were tested by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. The results show that nitrogen-doped graphene/polyaniline composite hydrogel possesses better electrochemical performance than pure nitrogen-doped graphene gel. The specific capacitance of nitrogen-doped graphene hydrogel is about 500 F/g at the scanning rate of 10 mV/s. It keeps about 400 F/g at current density of 10 A/g in the galvanostatic charge-discharge test. Nitrogen-doped graphene/polyaniline composite hydrogel retains more than 80% of its initial specific capacitance after 1 000 cycles of cyclic voltammetry. It indicates that nitrogen-doped graphene/polyaniline composite hydrogel has good electrochemical properties for the application of supercapacitor electrode in the future.

**Keywords:** nitrogen-doped graphene; polyaniline; composite; hydrogel; supercapacitor

收稿日期:2017-02-19

基金项目:武汉工程大学第八届研究生创新基金(CX2016001);2016年省级大学生创新创业训练计划项目(201610490019)

作者简介:朱珍妮,硕士研究生. E-mail:736798766@qq.com

\*通讯作者:李 亮,博士,教授. E-mail:msell08@163.com

引文格式: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.

ZHU Z N, XIONG H Z, YU X H, et al. Preparation of nitrogen-doped graphene/polyaniline composite hydrogels and their performance[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(5): 455-460.

氮掺杂石墨烯(nitrogen-doped graphene, NG)凝胶由于具有多孔性、拥有较大的比表面积与氮原子掺杂等特点,使其能作为良好循环稳定性和适当比电容的超级电容器电极材料<sup>[1-3]</sup>。聚苯胺(polyaniline, PANI)作为新兴的导电高分子材料,经掺杂后可具有导电性及电化学性能,同时合成简单、导电性高、抗氧化性好并且容易成型,也是一类良好电容性能的材料。但 PANI 也有本身材料的缺陷,表现在它的循环性能不理想,在经过多次循环后其比电容会大大衰减,无法保持比电容。即使如此, PANI 的可掺杂性仍然使广大学者认为它是可以应用于超级电容器的理想材料<sup>[4-8]</sup>。因此,如何解决 PANI 的循环稳定性成为一个关键问题。鉴于 PANI 作为导电高分子,可掺杂量大,而氮掺杂石墨烯孔隙率大,制备过程简单易得,将氮掺杂石墨烯与 PANI 进行原位聚合,制备出氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶(nitrogen-doped grapheme/polyaniline composite hydrogel, NGP-H),改善 PANI 的缺点,得到电容性能优秀的材料<sup>[9]</sup>。

目前石墨烯与导电高分子材料的复合有多种方法,从原理上分有溶液共混法(将石墨烯材料和导电聚合物稳定分散在溶剂中,再用化学或热还原方法实现两者聚合)、原位聚合法(先将导电聚合物单体均匀分散到石墨烯溶液中再加入导电高分子单体使单体聚合)、界面聚合法(石墨烯材料和导电高分子分别溶于不同的溶剂再进行聚合)等等,从操作方式上可分为分步复合法(先制备出 PANI 或者石墨烯,第二步制备石墨烯或 PANI,两者之间通过原位聚合实现均匀复合)和一步水热法(以苯胺单体和氧化石墨烯为前驱体,利用水热条件,加入其它试剂,一步实现氧化石墨烯的还原和苯胺单体的聚合)<sup>[10-15]</sup>。

本研究先是采用水热法制备出氮掺杂石墨烯凝胶,再将苯胺单体均匀地分散在石墨烯凝胶上,加入氧化剂使苯胺单体氧化成聚苯胺制备出电化学性能优良的氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶。利用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、电化学工作站等仪器对复合凝胶的结构和电化学性能进行表征,测试结果表明氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶中氮掺杂石墨烯和 PANI 可以均匀地复合,从而使复合凝胶表现出优良的电化学性能,印证了本次工作方案的正确性。

1 实验部分

1.1 不同组份氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶的制备

首先按照朱芬的报道制备氮掺杂石墨烯凝胶(nitrogen-doped graphene, NG-H)<sup>[2]</sup>。第二步配置 100 mL 浓度为 1 mol/L 的 HCl 溶液,边搅拌边加入一定质量的苯胺(aniline, ANI)单体,1 h 后再将制备的 NG-H 放入配制好的苯胺的盐酸溶液中并持续搅拌 6 h,然后再加入 20 mL 含有一定质量过硫酸铵(ammonium persulphate, APS)的 1 mol/L 盐酸溶液,搅拌反应 12 h;待到反应结束后得到 NGP-H 复合凝胶。将得到的 NGP-H 缓慢地加入 1 mol/L 的 HCl 溶液中浸泡,每隔 8 h 换水 1 次,直至 HCl 溶液纯净无色为止;洗净的 NGP-H 后置于冷冻干燥机冷冻干燥后即可得到氮掺杂石墨烯/聚苯胺干凝胶(freeze-dried nitrogen-doped grapheme/polyaniline composite hydrogel, NGP);调整 ANI 单体和 APS 的用量重复 5 组实验,将不同用量的 ANI 与 APS 制备得到的复合凝胶分别记为 NGP-H1、NGP-H2、NGP-H3、NGP-H4、NGP-H5,具体见表 1。

表 1 不同样品的含水量与复合效率  
Tab. 1 Water content and combination efficiency of different samples

样品 sample	NG 的质量 mass of NG / mg	苯胺的质量 mass of ANI/ mg	过硫酸铵的质量 mass of APS/ mg	NGP 的质量 mass of NGP/ mg	NGP-H 的 质量 mass of NGP-H/ mg	复合凝胶的含水量 water content of composite hydrogels / %	复合率 combination efficiency of composite hydrogels / %
NGP-H1	110	20	60	120	4 862	97.5	8.3
NGP-H2	111	50	150	138	4 775	97.1	19.5
NGP-H3	118	100	300	151	4 373	96.5	21.9
NGP-H4	116	200	600	191	4 261	95.5	39.2
NGP-H5	118	400	1 200	218	3 992	94.5	45.9

1.2 氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶的含水量和复合效率的测定

复合凝胶的含水量和复合效率(PANI在样品中所占质量分数)分别按如下公式求算:

$$\eta=(m_{\text{NGP-H}}-m_{\text{NGP}})/m_{\text{NGP-H}}\times 100\% \tag{1}$$

$$\omega=(m_{\text{NGP}}-m_{\text{NG}})/m_{\text{NGP}}\times 100\% \tag{2}$$

式(1)和式(2)中  $\eta$ 、 $\omega$ 、 $m_{\text{NGP-H}}$ 、 $m_{\text{NGP}}$ 、 $m_{\text{NG}}$  分别代表了样品的含水量、样品的复合率、NGP-H的质量、NGP的质量、NG的质量。

1.3 氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶的表征

用JSM-5510LV(JEOL)型扫描电子显微镜观察微观形貌,用XRD仪测量产物的晶体结构,电化学性能测试用上海晨华电化学工作站(CHI 660C)在三电极体系中进行. 铂丝作为对电极,Ag/AgCl作为参比电极,表面含有样品的铂片作为工作电极. 以1 mol/L硫酸溶液作为电解质在-0.2 V到0.8 V下以不同的扫描速率进行循环伏安扫描. 恒电流充放电实验以1 mol/L硫酸溶液作为电解质,在10 A/g、6 A/g、4 A/g、2 A/g、1 A/g等不同的电流密度下进行.

2 结果与讨论

2.1 NGP-H的含水量及复合效率

表1中列出了各个不同组分的复合凝胶的含水量  $\eta$ 、复合率  $\omega$  等信息. 根据表中所列的5个不同组份样品的7种数据可以看出:随着苯胺单体用量的增加,样品的复合率成上升趋势,与苯胺的用量成正比;但是样品中含水量却呈下降趋势,与苯胺的用量成反比. 可以得出初步结论:因为NG-H具有很大的孔隙率,给苯胺单体的负载提供了场地,所以苯胺单体可以在NG-H内聚合,填充了原先NG-H的孔隙,从而使聚苯胺成功地负载在NG-H上,得到了氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶.

2.2 SEM表征

图1是NGP-H3与NGP-H5样品的SEM照片. 由图1可以看出:PANI和NG均为片层结构,正是因为NG的片层结构,使NG通过片层结构连接时形成了良好的空隙结构,为下一步聚苯胺的复合提供了条件;PANI片层均匀分布于NG片层之上. 对比图1(a)和图1(b)可以看到:相比于NGP-H3,NGP-H5中NG片层的间隙明显减小,PANI在NGP-H5片层上的分布量明显增多;对于NGP-H1、NGP-H2、NGP-H3、NGP-H4、NGP-H5样品,PANI随着苯胺加入量的增加,在NGP-H片层上的分布也逐渐增加,开始时是均匀地分布在NGP-H片层上,

但是随着苯胺单体量越来越多,聚苯胺从开始均匀分布变成了颗粒状的结构. 过量的PANI将在复合片层的表面发生团聚反应,使PANI呈现粒状结构.

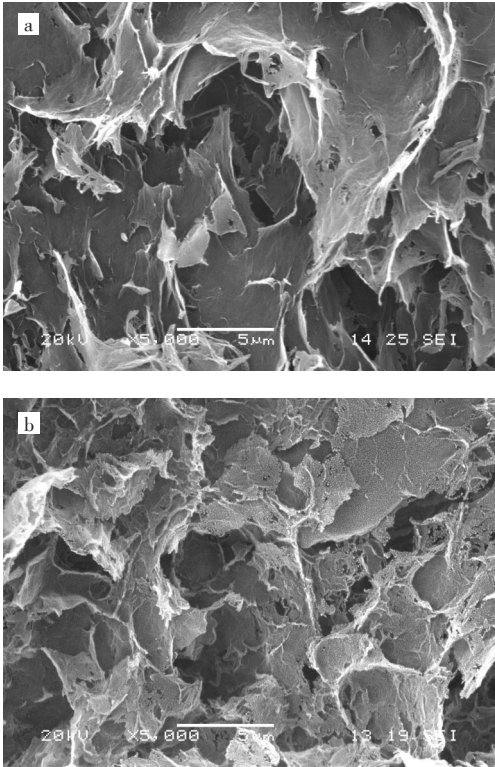


图1 NGP-H3和NGP-H5样品的SEM照片  
Fig. 1 SEM images of (a) NGP-H3 and (b)NGP-H5 sample

SEM表征结果印证了含水量、复合效率测试的正确性:随着PANI与NG复合率的增加,PANI在NG片层上的附着量呈增大趋势,使得NG的孔隙率减小,从而导致NGP-H复合材料的含水量下降,NGP-H的质量也随之减小. 但是当苯胺单体的量增加到临界值后,过量的PANI将在NGP-H的表面发生团聚,使PANI成粒状结构.

2.3 XRD表征

对样品进行XRD测试以研究复合凝胶材料的晶体结构. 图2给出了NG-H、PANI、NGP-H3与NGP-H5的XRD衍射图. 从图2可以看到:NG在24.8°有一个又宽又钝的衍射峰,而NGP-H3和NGP-H5的衍射峰则相对NG的峰较为窄且尖锐;PANI在16°、20°、25°左右有明显的衍射峰. NGP-H3和NGP-H5分别在25.6°与25°有一个特征峰. 对于复合凝胶样品NGP-H1、NGP-H2、NGP-H3、NGP-H4、NGP-H5,由于聚苯胺与氮掺杂石墨烯的有效复合,导致聚苯胺在16°与20°的特征峰消失,只在25°附近保留一个特征峰.



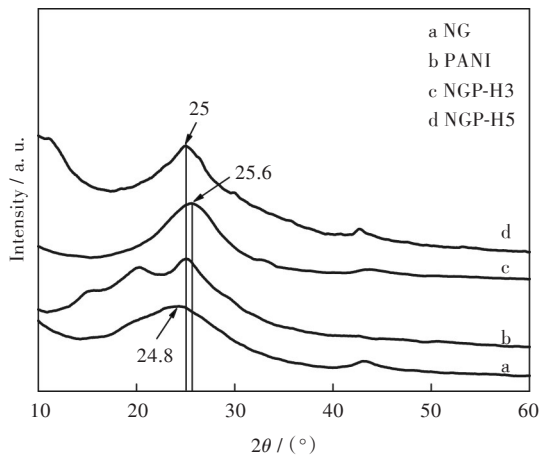


图2 NGH, PANI, NGP-H3与 NGP-H5的 XRD衍射图  
Fig. 2 XRD patterns of NGH, PANI, NGP-H3 and NGP-H5

聚苯胺含有氨基,氮掺杂石墨烯凝胶掺杂了氮,两者中都存在含氮结构,可以推断NGP-H复合材料中存在氢键,如图3所示.结合XRD与SEM的结果,在原位聚合下,PANI以NG片层为基体材料,沉积到了NG片层之上,同时PANI和NG两者之间通过氢键作用形成了均匀的PANI/NG复合片层结构.

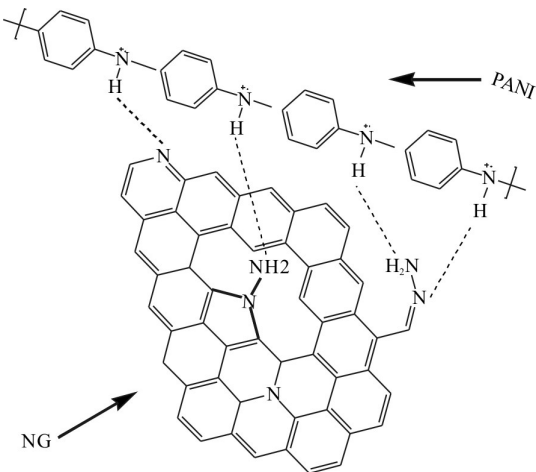


图3 NG与 PANI间的氢键作用示意图(虚线表示“氢键”)  
Fig. 3 Schematic diagram of hydrogen bonding between NG and PANI (dotted line indicates hydrogen bond)

2.4 电容性能研究

图4给出了在10 mV/s的扫描速率下不同样品的循环伏安图.由图4可知,复合凝胶的循环伏安图与纯PANI的相似,有氧化还原峰存在,并且随着PANI含量的增加,氧化还原峰越明显;相比较于PANI的循环伏安曲线图,复合凝胶材料的循环伏安曲线更为规整,拥有不规则氧化还原峰的矩形图线.这表明氮掺杂石墨烯凝胶和聚苯胺均能

提高复合凝胶的比电容,使NGP-H复合凝胶的比电容相对很大.对比PANI、NG-H和NGP-H复合凝胶的循环伏安曲线图还可以得出结论:相对于PANI,NGP-H复合凝胶的氧化还原峰位置在整体上向高电位偏移,这表明了在NGP-H复合凝胶中,氮掺杂石墨烯与聚苯胺之间存在相互作用,即氢键作用.

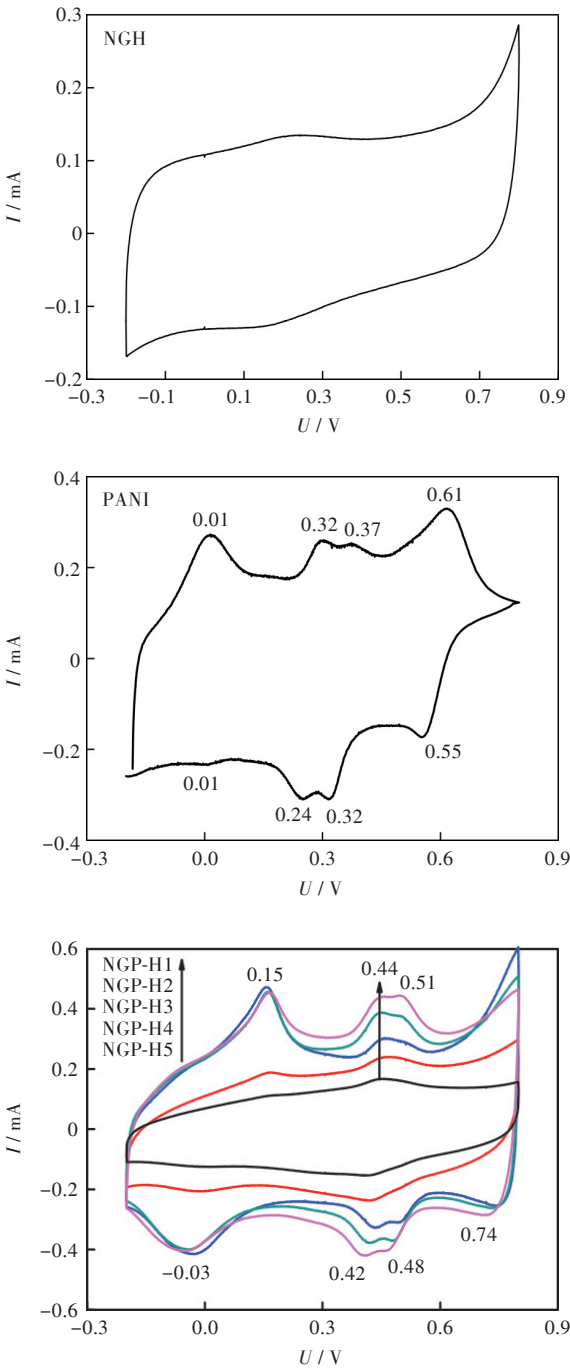


图4 不同样品在1 mol/L硫酸溶液中的循环伏安图  
(扫描速率为10 mV/s, Ag/AgCl为参比电极)  
Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of different samples, in 1 mol / L sulfuric acid solution(scan rate is 10 mV/s and Ag/AgCl is the reference electrode)

电化学稳定性也是评价电极材料性能的一个重要指标.图5给出了不同样品经1 000次循环后比电容的保持率.如图5所示,NGP-H1、NGP-H2、NGP-H3的比电容保持率与NGH接近,而随着聚苯胺含量的进一步增加,NGP-H4和NGP-H5的保持率则与PNAI接近.

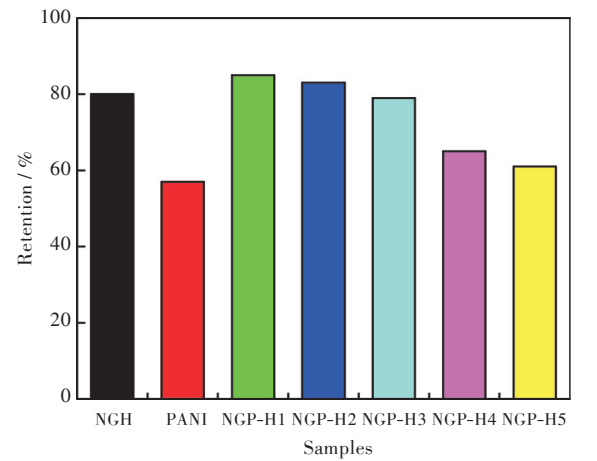


图5 在1 mol/L硫酸溶液中的不同样品经1 000次循环后比电容的保持率(Ag/AgCl为参比电极)  
Fig. 5 Retention of specific capacitance of different samples in 1 mol / L sulfuric acid solution after 1 000 cycles (Ag/AgCl is the reference electrode)

综上所述:PANI虽然具有赝电容的性能,但是这种赝电容主要由氧化还原反应提供的,导致PANI单独作为超级电容器电极材料时电容性能不稳定,在开始使用时会提供较大的比电容,但是在多次循环后,比电容就会大幅度的降低,达不到人们对于超级电容器可以多次使用的要求.但是加入NG-H后,提升PANI比电容性能的同时也使稳定性有大幅度的提高,但是随着PANI量的增加,会发生团聚作用,使得氧化还原峰明显,影响电容性能,所以苯胺单体的加入量存在临界值.综合比较上述各组材料的比电容大小和循环稳定性的优劣,7组样品中NGP-H3的苯胺加入量最为合适,综合性能最为优越.

2.6 恒电流充放电测试

进一步对NGH、PANI和NGP-H3进行了恒电流充放电测试.图6给出了样品NGH、PANI、NGP-H3在0 V~0.8 V的电压区间、电流密度1 A/g、2 A/g、4 A/g、6 A/g、10 A/g下的恒电流充放电曲线及样品在上述5种电流密度下的比电容的变化趋势.从图6中可以看出,NGH的图线为对称的等腰三角形,NGP-H3的曲线形状较NGH相比,呈现下宽上窄左右对称的尖顶形,这说明NGP-H3的比电容较大,结合上述原因可知,NGP-H3复合材料中

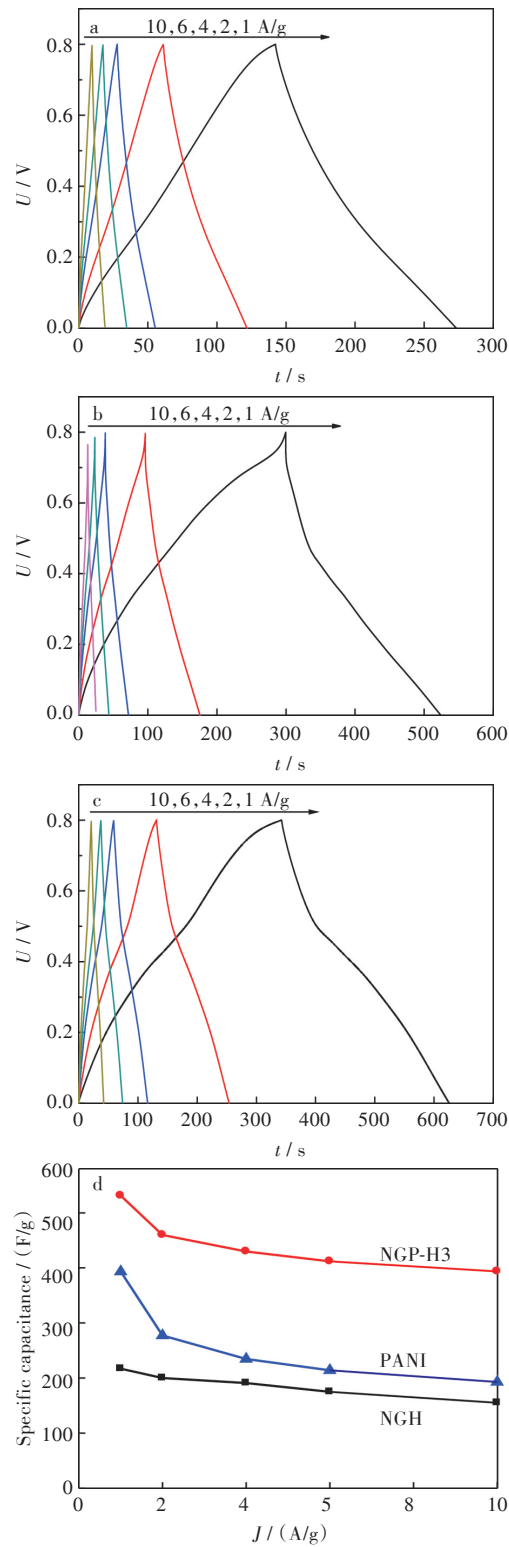


图6 不同样品1 mol/L硫酸溶液中在不同电流密度下的恒电流充放电曲线(a) NGH、(b) PANI、(c) NGP-H3在不同电流密度下的恒电流充放电曲线;(d) NGH、PANI、NGP-H3在不同电流密度下比电容的变化情况(Ag/AgCl为参比电极)

Fig. 6 Constant-current charge-discharge curves of (a) NGH, (b) PANI and (c) NGP-H3 at different current densities in 1 mol / L sulfuric acid solution; (d) the plot of specific capacitance of the different samples vs. the current densities(Ag/AgCl is the reference electrode)

既有 PANI 的赝电容贡献,又有双电层电容的贡献,所以其比电容较大.从图6还可以得知,充放电过程中的氧化还原反应可逆性非常好.从图6(d)的电流密度与比电容的对应曲线中可以看到,当电流密度为 1 A/g 时 NGH、PANI、NGP-H3 的比电容分别为 217 F/g、393 F/g、531 F/g;但是当电流密度从 1 A/g 增加到 10 A/g 时,NGP-H3 的比电容仍然在约 400 F/g,可作为理想的超级电容器电极材料.

### 3 结 语

本文介绍了一种简单的方法制备氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶,通过控制苯胺单体的加入量来改变 NGP-H 复合凝胶中聚苯胺的量.因为 NG-H 和 PANI 中存在氢键作用,而且 NG-H 具有很大的孔隙率,使得 PANI 能够有效的复合在其中,两者之间的相互作用也使它们紧密结合. NG 纳米片和 PANI 都具有优良的比电容性能,这 2 种物质在一起弥补了本身的缺陷,使得 NGP-H 复合凝胶具有优良的电容性能和循环稳定性,赋予了 NGP-H 复合凝胶在超级电容器电极材料上的巨大应用价值.

#### 参考文献:

- [1] WEN Z H, WANG X C, MAO S, et al. Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high performance supercapacitor [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(41): 5610–5616.
- [2] 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.  
ZHU F, ZHANG X M, SHE X, et al. Preparation and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogel [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2016, 38(3): 259–262.
- [3] CHEN P, YANG J J, LI S S, et al. Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(2): 249–256.
- [4] SNOOK G A, KAO P, BEST A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 1–12.
- [5] GAO Z Y, WANG F, CHANG J L, et al. Chemically grafted graphene-polyaniline composite for application in supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133(7): 325–334.
- [6] GHENAATIAN H R, MOUSAVI M F, RAHMANIFAR M S. High performance battery-supercapacitor hybrid energy storage system based on self-doped polyaniline nanofibers [J]. *Synthetic Metals*, 2017, 161 (17/18): 2017–2023.
- [7] TIAN Y Y, CONG S, SU W M, et al. Synergy of  $W_{18}O_{49}$  and polyaniline for smart supercapacitor electrode integrated with energy level indicating functionality [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(4): 2150–2156.
- [8] KULKARNI S B, PATIL U M, SHACKERY I, et al. High-performance supercapacitor electrode based on a polyaniline nanofibers/3D graphene framework as an efficient charge transporter [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(14): 4989–4998.
- [9] WANG W D, LIN X Q, ZHAO H B, et al. Nitrogen-doped graphene prepared by pyrolysis of graphene oxide/polyaniline composites as supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2016, 120: 27–36.
- [10] ZHU C Z, ZHAI J F, WEN D, et al. Graphene oxide/polypyrrole nanocomposites: one-step electrochemical doping, coating and synergistic effect for energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(13): 6300–6306.
- [11] NOSHEEN S, RAZA M A, ALAM S, et al. Synthesis and characterization of polypyrrole and graphene/polypyrrole/epoxy composites [J]. *Arabian Journal for Science & Engineering*, 2017, 42(1): 193–199.
- [12] FAN X, YANG Z W, LIU Z. One-step synthesis of graphene/polyaniline nanotube composite for supercapacitor electrode [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2016, 34(1): 107–113.
- [13] DINARI M, MOMENI M M, GOUDARZIRAD M. Dye-sensitized solar cells based on nanocomposite of polyaniline/graphene quantum dots [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(6): 2964–2971.
- [14] CHEN X N, CHEN J J, MENG F B, et al. Hierarchical composites of polypyrrole/graphene oxide synthesized by in situ, intercalation polymerization for high efficiency and broadband responses of electromagnetic absorption [J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 127: 71–78.
- [15] PANG H, CHEN T, ZHANG G M, et al. An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(20): 2226–2229.

本文编辑:苗 变