

文章编号:1674-2869(2018)05-0530-04

聚吡咯/石墨烯复合水凝胶的制备与性能

李 阳,邱唯楚,蔡 卓,申小松,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:先通过软模板法制备具有纳米管状结构的聚吡咯(PPy),再以此 PPy 与氧化石墨烯(GO)为前驱物,通过水热法制备具有三维结构的聚吡咯/石墨烯(PG)复合水凝胶。研究了 PPy 用量对复合水凝胶的影响。利用扫描电子显微镜对其形貌进行表征,用循环伏安法和恒电流充放电法对复合凝胶的电化学性能进行了研究。结果表明,当 $m(\text{PPy}):m(\text{GO})$ 在 1.5:1 到 2.5:1 之间时,可以形成完整的 PG 复合水凝胶,复合水凝胶可承受自身重量约 1 000 倍的压力。PG 复合水凝胶具有良好的电化学性能,当恒电流充放电测试的电流密度增加到 20 A/g 时,复合水凝胶的比电容仍然大于 400 F/g。这些结果表明 PG 复合水凝胶在超级电容器领域有着较好的应用前景。

关键词:聚吡咯;石墨烯;水凝胶;超级电容器

中图分类号: O633 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.05.010

Preparation and Properties of Polypyrrole/Graphene Composite Hydrogels

LI Yang, QIU Weichu, CAI Zhuo, SHEN Xiaosong, YU Xianghua, LI Liang*

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

Abstract: To fabricate polypyrrole/graphene (PG) composite with three-dimensional network, polypyrrole (PPy) nanotubes prepared by soft template and graphene oxide (GO) were used as precursors, then PG composite hydrogels were synthesized by hydrothermal method. The effects of the amount of PPy on the fabrication of composited hydrogel were studied. The morphology of the composite hydrogels were characterized by scanning electron microscopy, and its electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge tests. When the mass ratio of PPy to GO was in the range of 1.5:1 to 2.5:1, the regular PG composite hydrogels were obtained which could hold a stuff as high as about 1 000 times of its own weight, and also showed excellent electrochemical performance with more than 400 F/g of specific capacitance at 20 A/g of current density in the galvanostatic charge-discharge test. The results indicated that the PG composite hydrogels might be promising material in the application of supercapacitor electrode.

Keywords: polypyrrole; graphene; hydrogel; supercapacitor

石墨烯(graphene)作为二维单原子密集结构的碳纳米材料,因其独特的性能受到广泛的关注^[1-2]。但石墨烯自身的加工性能较差,易团聚,限制了其直接应用。而氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为石墨烯的衍生物之一,它的分子结构中

含有丰富的含氧官能团^[3-4],在水或有机溶剂中有较好的溶解性,可作为制备石墨烯及其复合材料的前驱物。目前,具有三维结构的石墨烯水凝胶具有良好的热稳定性及力学强度、低密度等特点,越来越受到人们的重视。但是基于石墨烯水凝胶

收稿日期:2018-03-06

基金项目:武汉工程大学第九届研究生教育创新基金(CX2017018);2017年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201710490004)

作者简介:李 阳,硕士研究生。E-mail: 371544673@qq.com

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

引文格式:李阳,邱唯楚,蔡卓,等.聚吡咯/石墨烯复合水凝胶的制备与性能[J].武汉工程大学学报,2018,40(5): 530-533.

的双电层电容器的比电容一般不高,对电解质的亲润性能较差。聚吡咯(polypyrrole, PPy)作为导电高分子材料之一,具有导电性优良、易合成等优点,在传感器、生物器件及超级电容器等领域得到应用^[5-9]。

因此制备聚吡咯/石墨烯水凝胶(polypyrrole/graphene hydrogel, PG),有望获得性能更加优异的超级电容器电极材料,常见的PG多采用电化学法或多步化学法制备^[10-13]。前人报道了先将吡咯与GO一起水热,再浸泡在氧化剂溶液中,得到PG水凝胶^[14],也报道了将双氧水、吡咯、GO一起水热得到PG水凝胶^[15],但这些方法仅仅是将PPy聚合负载在石墨烯表面,主要还是利用石墨烯自身形成凝胶,没有充分利用PPy的性能。本文先采用软模板法合成具有一维纳米结构的PPy,再用PPy与GO作为前驱反应物,通过一步水热法合成PG,并研究了PPy用量对复合水凝胶的影响。本方法制备过程简单,减弱了石墨烯的聚集,所得的PG利用石墨烯与PPy的协同相互影响提高了复合材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 PG复合水凝胶的制备

参照文献^[16-17]分别制备具有一维纳米管结构的PPy与GO。称取一定质量的PPy(20 mg、25 mg、30 mg、50 mg、100 mg),加入10 mL的2 mg/mL的GO溶液中,超声分散30 min,将所得的溶液倒入水热反应釜中,在180 ℃反应3 h。将所得产品浸泡在去离子水洗净后冻干。 $m(\text{PPy}):m(\text{GO})$ 分别为1:1、1.25:1、1.5:1、2.5:1、和5:1,所得产物分别编号为PG1、PG1.25、PG1.5、PG2.5和PG5。

1.2 测试与表征方法

采用JSM-5510LV型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)测试样品的微观形貌;采用CHI-660C型电化学工作站进行循环伏安测试和恒电流充放电测试。电化学性能测试在三电极体系中进行,采用铂丝做对电极,Ag/AgCl电极参比电极,表面含有样品的铂片做工作电极。循环伏安测试与恒电流充放电测试均以1 mol/L的硫酸溶液做为电解质。

2 结果与讨论

2.1 复合水凝胶宏观样貌

PPy与GO投料质量比对PG的制备有较大影响。图1显示了不同投料质量比所得复合水凝胶

的宏观照片。显然不同投料质量比所得的复合水凝胶宏观样貌完全不同。其中,PG1.5和PG2.5可以形成完整的水凝胶形态,PG2.5的形状最为完好。这说明当PPy与GO的质量比在1.5:1和2.5:1之间时,水热法可以形成完整的复合水凝胶形态。但是当PPy的加入量过多或者过少时,均无法形成完整的凝胶。这是由于当PPy过少时,GO无法与PPy形成三维网络,故力学性能差,易碎;而当PPy过多时,PPy不易在溶液中分散均匀,会破坏GO与PPy之间的三维网络结构。

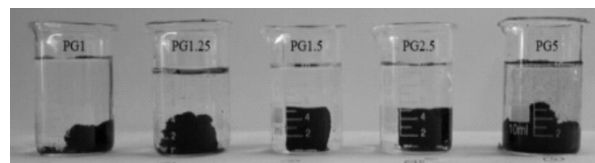


图1 不同 $m(\text{PPy}):m(\text{GO})$ 时制备的PG复合水凝胶照片
Fig. 1 Photos of PG composite hydrogels prepared with different $m(\text{PPy}):m(\text{GO})$

图2所示是PG1.5和PG2.5复合水凝胶承受砝码的照片。由图2可以看出复合水凝胶在承受砝码下依旧完好,PG1.5和PG2.5复合水凝胶可以承受自身重量约1 000倍的物体,表明复合水凝胶具有较高的力学性能。这主要是由于PPy纳米管与石墨烯形成三维网络,当凝胶受到外力时,能够迅速有效地分散外力,从而具有较高的强度。

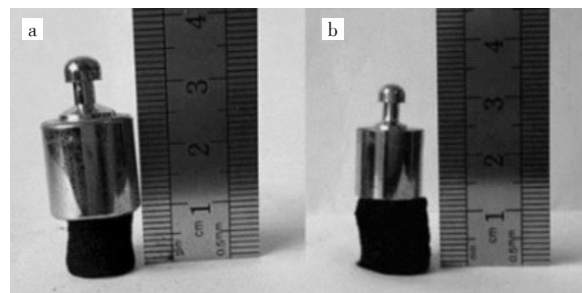


图2 (a)PG1.5和(b)PG2.5复合水凝胶承受砝码的照片
Fig. 2 Photos of (a) PG1.5 and (b) PG2.5 holding a balancing weight

2.2 SEM表征

图3对应的是GO、PPy与PG2.5复合水凝胶的SEM图。由图3(a)可以看出GO具有片层结构,并且片层表面光滑。图3(b)中的PPy形成一维纳米结构。从图3(c)中可以观察到,一维纳米结构的PPy均匀分布在二维纳米结构的石墨烯片层上,最终堆积成为了具有三维结构的宏观复合水凝胶。PPy与GO均具有亲水性,而且PPy的共轭结构有利于其分散在GO表面,在水热的高温高压条件下,GO被还原成为石墨烯,一维纳米结构的PPy与二维纳米结构的石墨烯片层堆积组装成为了水凝胶。

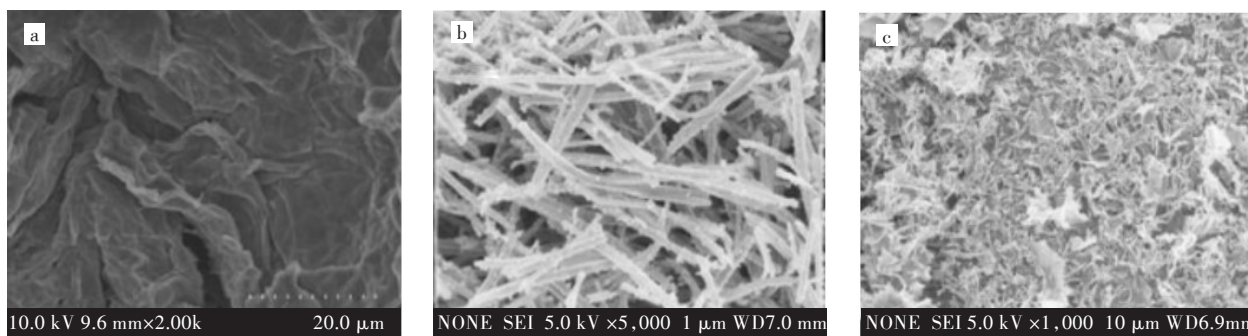


图3 SEM图:(a)GO,(b)PPy,(c)PG2.5

Fig. 3 SEM images:(a) GO, (b) PPy, (c) PG2.5

2.3 电化学分析

2.3.1 循环伏安测试 图4(a)为PG2.5复合水凝胶在不同扫描速度下的循环伏安曲线。由图4(a)可知,不同扫描速度下的循环伏安曲线均类似矩形,表明复合水凝胶有良好的循环稳定性。图4(b)给出了聚吡咯及PG1、PG1.25、PG1.5、PG2.5和PG5复合水凝胶在不同扫描速率下的比电容。从图4(b)中可以看出PPy及PG复合水凝胶的比电容随扫描速率的减小而增大,并且PG复合水凝胶的比电容都大于PPy的比电容。还能观察到,随着PPy含量的增加,PG复合水凝胶的比电容呈现先增大后减小的趋势,PG2.5复合水凝胶的比电容达到最大。这可以归结为PG2.5复合水凝胶具有最完整的样貌,一维纳米结构的PPy与二维纳米结构的石墨烯组装堆积的最为完好,减弱了石墨烯的团聚,也不会出现过量的PPy的聚集,有利于电解质的传输,从而得到了最高的比电容。

2.4.2 恒电流充放电测试 在恒电流充放电测试中,当电流密度和充放电电压区间相同时,放电时间越长则比电容越大。图5(a)为PG2.5在不同电流密度下的恒电流充放电图。由图5(a)可知电流密度越小,比电容越大,这是由于电流密度较小时,材料中的活性物质有较长的时间进行充放电,

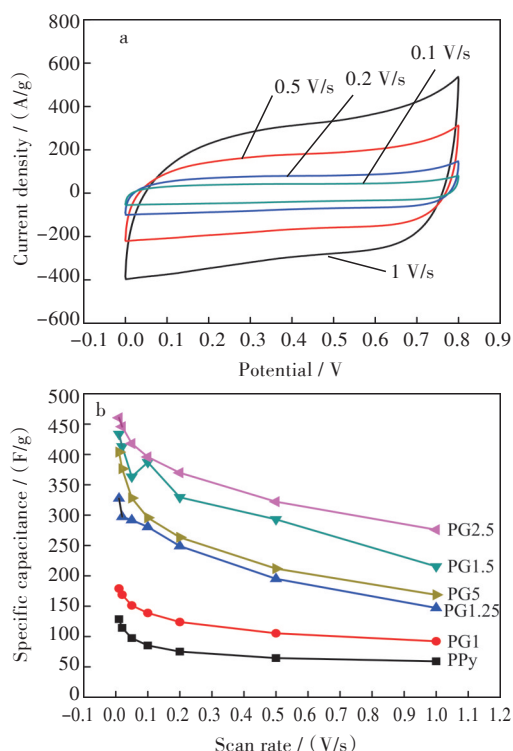


图4 (a)PG2.5在不同扫描速度下的循环伏安图,

(b)PPy与PG复合水凝胶的比电容-扫描速率关系图

Fig. 4 (a) Cyclic voltammograms of PG2.5 at different scan rates, (b) relation graph between specific capacitance of PPy and PG composite hydrogels and scan rates

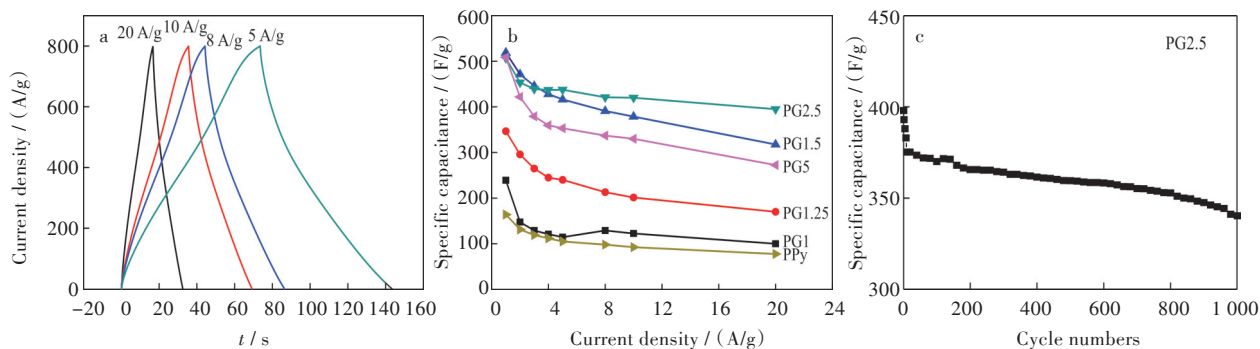


图5 (a)PG2.5在不同电流密度下的恒电流充放电图,(b)PPy与PG复合水凝胶的比电容-电流密度关系图,(c) PG2.5的循环稳定性

Fig. 5 (a) Galvanostatic charge-discharge curves of PG2.5, (b) relation graph between specific capacitance of PPy and PG composite hydrogels and current densities, (c) cycle performance of PG2.5

故表现出较好的电容性能。同时,曲线均呈现出类三角形,充放电曲线对称性较好,说明PG2.5的充放电稳定性较好。图5(b)给出了PPy及PG1、PG1.25、PG1.5、PG2.5和PG5复合水凝胶在不同电流密度下的比电容。与循环伏安测试结果相似,PG复合水凝胶的比电容均大于PPy的比电容。对PG2.5复合水凝胶,当电流密度增加到20 A/g时,复合水凝胶的比电容仍大于400 F/g。

2.4.3 循环稳定性测试 长循环寿命对于超级电容器电极材料来说至关重要。图5(c)为PG2.5的循环稳定性测试结果。由图5(c)可知,随着循环次数的增加,PG2.5的比电容开始下降加快,后期下降较为平缓。循环1 000圈后,比电容保持仍有85%。而当单纯的PPy作为电极材料时,由于PPy在电化学循环过程中体积反复膨胀收缩,PPy的循环稳定性较差,一般都在70%以下^[18]。

3 结 语

本文介绍了一种制备PG的简单方法。通过改变PPy的加入量来控制PG的形成。一维纳米结构的PPy与二维纳米结构的石墨烯相互作用,在水热条件下组装成了三维PG复合水凝胶。PPy减弱了石墨烯的团聚,石墨烯使PG复合水凝胶具有良好的力学强度,两者之间的协同作用使PG复合水凝胶具有优良的电化学性能。这些结果表明PG有望应用在超级电容器领域。

参考文献:

- [1] QIN M M, JI W, FENG Y Y, et al. Transparent conductive graphene films prepared by hydroiodic acid and thermal reduction[J]. *Chinese Physics B*, 2014, 23(2):028103(1)–208103(5).
- [2] XIONG D B, LI X F, BAI Z M, et al. Superior cathode performance of nitrogen-doped grapheme frameworks for lithium ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12):10643–10651.
- [3] BERGER C, SONG Z M, LI X B, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. *Science*, 2006, 312(5777):1191–1196.
- [4] 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.
- [5] SAPURINA I, LI Y, ALEKSEEVA E, et al. Polypyrrole nanotubes: the tuning of morphology and conductivity [J]. *Polymer*, 2017, 113:247–258.
- [6] ZHOU X, MA P P, WANG A Q, et al. Dopamine fluorescent sensors based on polypyrrole/graphene quantum dots core/shell hybrids [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 64:404–410.
- [7] NGUYEN D N, YOON H. Recent advances in nanostructured conducting polymers: from synthesis to practical applications [J]. *Polymers*, 2016, 8(4):8040118(1)–8040118(38).
- [8] ABDELHAMID M E, O'MULLANE A P, SNOOK G A. Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(15):11611–11626.
- [9] YANG H, QIU Y B, GUO X P. Effects of PPy, GO and PPy/GO composites on the negative plate and on the high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 215:346–356.
- [10] LIU Y H, XU K, ZHANG X C, et al. Electrochemical codeposition of graphene/polypyrrole composites on carbon paper for electrochemical capacitors [J]. *Current Applied Physics*, 2016, 16(5):520–526.
- [11] NIRANJANMURTHIL, YEONG-SOON G, KWONTAEK L. Synthesis of reduced graphene oxide/polypyrrole conductive composites [J]. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 2013, 585(1):60–66.
- [12] YU C F, MA P P, ZHOU X, et al. All-solid-state flexible supercapacitors based on highly dispersed polypyrrole nanowire and reduced graphene oxide composites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(20):17937–17943.
- [13] ZHANG J T, CHEN P, OH B H, et al. High capacitive performance of flexible and binder-free graphene-polypyrrole composite membrane based on in situ reduction of graphene oxide and self-assembly[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(20):9860–9866.
- [14] ZHANG F, XIAO F, DONG Z H, et al. Synthesis of polypyrrole wrapped graphene hydrogels composites as supercapacitor electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114:125–132.
- [15] FAN Z M, ZHU J P, SUN X H, et al. High density of free-standing holey graphene/PPy films for superior volumetric capacitance of supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(26):21763–21772.
- [16] 李亮,陈旭,艾建连. 偶氮染料掺杂聚吡咯纳米/微米结构材料的制备[J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35(4):55–60.
- [17] 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*, 2016, 39(5):455–460.
- [18] LI L Y, XIA K Q, LI L, et al. Fabrication and characterization of free-standing polypyrrole/graphene oxide nanocomposite paper[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14(6):908(1)–908(8).

本文编辑:苗 变