

石墨烯/聚苯胺复合材料在超级电容器中的研究进展

魏 祥, 裴广玲*

(北京服装学院 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:聚苯胺理论比容量高, 具有优良的导电性能, 是理想的超级电容器电极材料。但是, 在长期的充放电过程中容易发生体积的收缩与膨胀, 循环寿命差。同时, 石墨烯由于具有高的理论比表面积, 被广泛用作超级电容器电极材料。将聚苯胺与石墨烯复合, 利用二者的协同作用, 使复合材料具有优异的电化学性能。本文综述了石墨烯/聚苯胺复合材料的制备方法以及近年来在超级电容器领域的主要研究成果, 并就其目前存在的主要问题进行了讨论, 最后对石墨烯/聚苯胺复合材料的前景进行了展望。

关键词:石墨烯; 聚苯胺; 复合材料; 制备; 超级电容器

引言

石墨烯(Gr)是由一个碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的六角型呈蜂巢晶格状的单原子层, 理论厚度为 0.35 nm, 是目前所发现最薄的二维材料。它可以卷曲成零维的富勒烯、一维的碳纳米管以及堆叠成三维的石墨结构^[1]。其独特的晶体结构, 表现出了优异的电化学性质, 例如, 高的比表面积($2600\text{ m}^2/\text{g}$)^[2]、室温下优良的导电性能(10^6 s/m)^[3]以及稳定的电化学性能。这使 Gr 成为理想的超级电容器电极材料。但由于存在范德华力, Gr 极易发生团聚或堆积, 使 Gr 的比表面积下降, 比电容降低^[4]。聚苯胺(PANI)主链上的苯环能与 Gr 发生 π - π 共轭, 氨基可与 Gr 上的含氧官能团发生氢键和静电的相互作用^[5](如图 1 所示), PANI 与 Gr 复合能有效地抑制 Gr 堆积, 从而提高 Gr 的比容量。此外, 相比于其它导电高分子, 如聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTh), PANI 拥有多重氧化还原态, 理论比容量高达 2000 F/g ^[6], 而且 PANI 酸掺杂后具有较高的电导率, 大大地提高了充放电过程中电子的传导速率。因此, PANI 作为一种优秀的导电高分子材料广受关注^[7]。然而, PANI 在长期的充放电过程中, 反复的掺杂与去掺杂容易发生体积的收缩与膨胀, 结构的稳定性遭到破坏, 循环寿命降低^[8]; 此外, PANI 充分放电后不导电, 而 Gr 高的电导率为复合材料提供了快速的导电通道。因此, 将 Gr 与 PANI 在纳米尺度上复合, 其协同效应既能充分发挥碳材料双电层电容以及导电聚合物高赝电容的特点, 又能克服碳材料比容量小导电聚合物稳定性差的缺陷。2009 年 Wang 等^[9]首次制备出 Gr 和 PANI 复合材料, 开启了 Gr/PANI 复合材料超级电容器材料研究的新篇章。本文系统地介绍了 Gr/PANI 复合材料的制备方法, 各种方法的优缺点以及取得的成果和存在的问题, 最后对 Gr/PANI 复合材料的前景进行了展望。

1 Gr/PANI 复合材料制备方法

1.1 溶液共混法

溶液共混法是目前制备 Gr/PANI 复合材料最简单的方法^[10~13], 但由于 PANI 在许多溶剂中的溶解度较差, Gr 也容易发生聚集堆叠, 直接共混存在一定难度。氧化石墨烯(GO)作为 Gr 的前驱体, 能够均匀稳定地分散在水、二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)等溶剂中, 与

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.03.002

收稿:2015-07-13;修回:2015-11-02;

基金项目:国家自然科学基金(21274074, 51433005);

作者简介:魏祥(1990—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为石墨烯复合材料在超级电容器中的应用;

* 通讯联系人, Tel:010-64288283; E-mail:Peigl99@163.com.

PANI 共混后再通过化学或热还原方法,将混合物中 GO 还原成 Gr 制得 Gr/PANI 复合材料。这种方法不仅能改善体系的溶解性,同时使 PANI 与 Gr 之间依靠共价键的作用紧密结合,有效降低界面阻抗,提高复合材料的电化学性能。

Shi^[14]课题组利用羧基修饰的 Gr 与 PANI 纳米纤维(PANI-NFs)共混,真空抽滤形成 G-PNF 复合薄膜。G-PNF 混合溶液非常稳定,静置 1 个月基本没有聚集沉淀现象(见图 2a),真空抽滤的 G-PNF 复合薄膜表现出规整的“三明治”层状结构(见图 2b),PANI-NFs 均匀地分布在 Gr 层间。G-PNF 复合薄膜具有一定的力学强度和柔韧性,便于生产加工成所需的形状。电化学测试结果表明,复合薄膜在电流密度为 0.3A/g 时比容量为 210F/g,约为纯 PANI 薄膜的 10 倍,电流密度为 3A/g 下循环 800 次,容量仅损耗 21%,这是由于“三明治”层状结构的存在,PANI-NFs 氧化还原过程中的体积膨胀、收缩行为被抑制,复合材料的稳定性大幅提高。

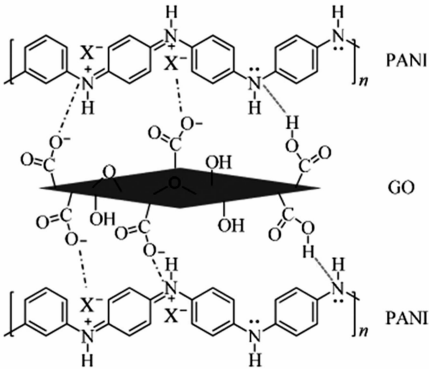


图 1 基于 PANI 和 GO 的多重相互作用(静电、氢键和 π - π 作用)层层自组装多层膜示意图^[5]

Figure 1 Schematic illustration of multilayer film LBL-assembled based on multiple interactions

(electrostatic, hydrogen bonding and π - π) between the positively charged PANI and the negatively charged GO^[5]

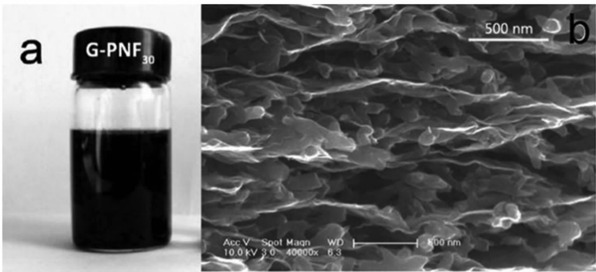


图 2 (a) G-PNF 复合物稳定分散在氨水溶液中(pH=9). (b) G-PNF 复合材料扫描电镜图^[14]

Figure 2 (a) G-PNF composite stably dispersed in an ammonia solution (pH=9). (b) SEM images of the G-PNF composite^[14]

1.2 原位聚合

原位聚合法是近些年来研究 Gr/PANI 复合材料比较热门的制备方法^[15~20]。它是指在 Gr 分散液中加入苯胺(An)单体,同时加入一定的催化剂,在合适条件下发生聚合的一种方法。用这种方法可以制备大量分散均匀的 Gr/PANI 电极复合材料。

Wang 等^[9]用 GO 掺杂纤维状 PANI,首次通过原位聚合制备了高性能的纳米复合电极材料。An 单体与氧化石墨的质量比为 100:1 时,复合材料的比容量为 531F/g,远高于单组份的 PANI(216F/g)。Mi 等^[21]将热剥离的氧化石墨烯(GO)水溶液与 An 的油相共混,形成反相微乳悬浮液,通过对装有混合液的聚四氟乙烯高压釜加热,可使 PANI 纳米线阵列连续均匀地分布在还原氧化石墨烯(RGO)片层上(见图 3),通过 SEM 也可以观察到~20nm 针刺状的 PANI 连续均匀分布在 RGO 片层上形成分层的网络结构

(如图 4 所示)。该方法制备的复合材料中 PANI 的含量为 60.8%(wt),在 0.2A/g 电流密度下比容量为 595F/g,当电流密度为 2A/g,1000 次循环后比容量仍保持在 76%,表现出良好的稳定性。此外,Chen 等^[22]首次提出在电解质溶液中加入具有氧化还原活性的添加剂(对苯二酚,HQ),利用原位聚合法制备 Gr/PANI 纳米复合材料,容量也有显著地提高。

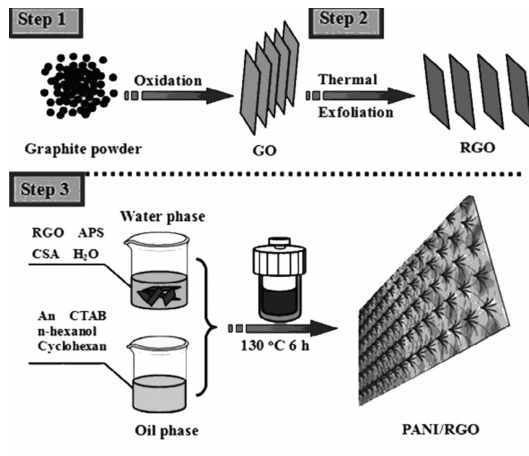


图 3 PANI/RGO 复合材料加工过程示意图^[21]

Figure 3 Overall fabrication procedure for PANI/RGO composites^[21]

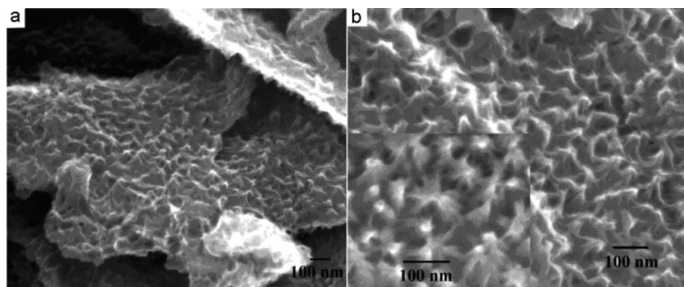


图 4 PANI/RGO 复合材料扫描电镜图^[21]

Figure 4 SEM images of the PANI/RGO composites^[21]

通过在 Gr/PANI 复合材料中添加第三组分调控 PANI 在 Gr 上的形貌结构从而提高复合材料电化学性能也备受研究者们亲睐。最近,Liu 等^[23]利用磺化三嗪(sulfonated triazine, ST)与 Gr 片之间氢键和 π - π 作用,先将 ST 垂直分布地引入到 Gr 表面得到 ST 改性石墨烯(STGNS),再通过 An 原位化学氧化原位聚合形成三维高度有序的 Gr/PANI 复合材料(如图 5 所示)。测试结果表明,PANI 纳米棒垂直分布在 Gr 片上下表面,当电流密度为 1A/g,PANI 与 STGNS 质量比为 10:1 时,复合材料的比容量可高达 1225F/g,且在经过 1500 次循环后比容量仍能保持 85.7%,相比单组分 PANI 的 47%有很大的提升。该复合材料优异的性能取决于 PANI 纳米棒高度有序地垂直分布在 Gr 表面,有利于电解质离子在 PANI 表面快速扩散,同时也缩短了复合材料中电荷传输和离子扩散的路径。这也说明,合理地控制 ST 组分,调控 PANI 在 Gr 表面的有序形态,对复合材料的电化学性能有很大的影响。

Das 等^[24]将二水醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与 Gr 分散液混合均匀,然后 An 单体与混合液原位聚合制备 PZG 复合材料(如图 6 所示)。由于 Gr 纳米片、 Zn^{2+} 与 PANI 存在分子间和分子内的相互作用,这种相互作用促进 Zn^{2+} 与 PANI 长链上亚胺基和氨基上氮原子的孤对电子形成电荷转移络合物,使 PANI 有序地分布在 Gr 纳米片层上,大大减少了电解质中离子的扩散路径。电化学测试结果表明,在扫描速率为 10mV/s 时,PZG 的比容量为 688F/g,电流密度为 2A/g 下循环 500 次(1M KCl 电解液),容量

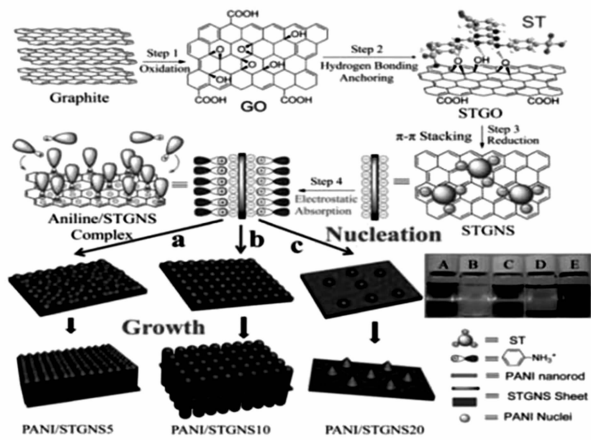


图 5 PANI-STGNS 复合物制备示意图

A 为浓度为 $0.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 STGNS 水溶液;E 为浓度为 $4.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 STGNS 水溶液;B 为 ST 水溶液;C 为 $0.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ GO 水溶液;D 为 rGO 沉淀;A、C 可观察到丁达尔效应,B、D 无法观察到^[23]

Figure 5 Schematic representation of the fabrication of PANI-STGNS hybrids

The inset: photographs of STGNS aqueous solution (A) and (E) with concentrations of 0.5 and $4.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectively, (B) ST aqueous solution, (C) GO aqueous solution with $0.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, (D) rGO precipitates. Tyndall phenomena in the aqueous dispersions can be observed for (A) and (C), and are absent in (B) and (D)^[23]

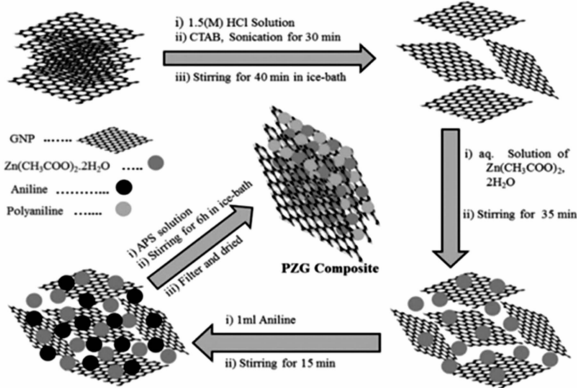


图 6 PZG 复合材料的制备过程^[24]

Figure 6 Schematic diagram representing the preparation of PZG composite^[24]

保持在 83%。

Liu^[25] 先将 Gr 纳米片氨基化 (AFG), 再与 An 原位聚合, PANI 优先在氨基功能化的 Gr 纳米片上聚合, 形成有序的三维纳米棒阵列纳米复合材料 (PAFG)。通过扫描电镜观察, 质量分数为 5% 的 AFG 与 An 聚合形成的 PAFG5, PANI 纳米棒均匀密集地垂直分布在 AFG 片层表面 (见图 7)。电化学测试结果也表明, PAFG5 在电流密度为 1A/g 时表现出优秀的电化学性能 (1295F/g), 在经过 1500 次的反复充放电后, 比容量仍能保持初始容量的 88%。

1.3 界面聚合法

与原位聚合法不同, 界面聚合反应通常发生在水相和有机相的界面之间, 是制备 Gr/PANI 复合材料常见的方法之一^[26~29]。An 单体溶于有机相中, 常见的有甲苯、氯仿或是苯的有机溶剂, 氧化剂常用过硫酸铵 (APS) 分散在酸性的水溶液中, 同时 Gr 或者其衍生物则分散在水相或有机相中, 混合之后引发剂引发 An 单体聚合制得 Gr/PANI 复合材料。利用界面聚合可以制备结构连续均一的自支撑透明复合材

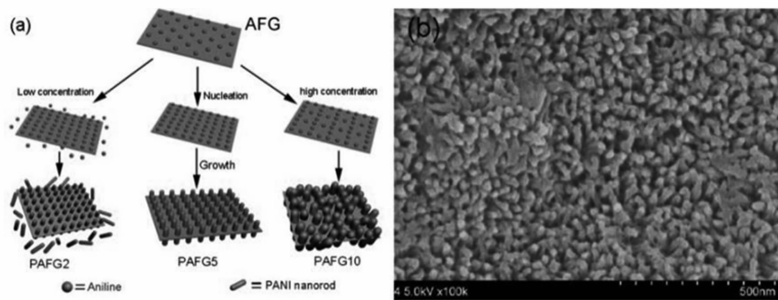


图 7 (a) PANI 纳米棒垂直分布在 AFG 表面形成的 PAFG 复合材料成核及生长机理示意图;

(b) PAFG5 复合材料的扫描电镜图^[25]

Figure 7 (a) Schematic illustration of the nucleation and growth mechanisms of 3D hierarchical PAFG composites with vertical PANI nanorods on the AFG; (b) SEM image of PAFG5 composite^[25]

料,合理地控制聚合反应条件是界面聚合法制备 Gr/PANI 复合材料的关键。

Xiong 等^[30]先用对苯二胺(para-phenylenediamine, PPD)热还原 GO 制备 G-PPD,再以 An 单体的氯仿溶液为油相,APS 和 G-PPD 的混合液为水相,采用界面聚合制备了 G-PANI 复合材料。电化学测试结果表明,G-PANI 复合材料在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下,比容量为 $909\text{F}/\text{g}$,在 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 高电流密度下,G-PANI 复合材料比容量相比 PANI 纳米棒增加了 62%。这是由于界面聚合形成的 G-PANI 复合材料具有疏松的纳米结构,显著地增强了体系的传质过程。同时,PANI 与高电导率 Gr 之间的共价键作用也降低了复合材料的电荷传递电阻。

2014 年南京大学 Zhou^[31]课题组首次提出了利用全氟磺酸(Nafion)改性的 Gr 与 PANI 通过界面聚合法制备空心微球复合材料的新思路。该课题组用 Nafion 对 Gr 进行修饰(NG),使 Gr 既保持了疏水性,又可以有效地分散氯仿溶液中,同时磺酸基的引入促使 An 单体吸附在 Gr 表面。在界面聚合过程中,由于 NG/PANI 薄片在界面两侧存在不同的亲疏水作用,使 NG/PANI 薄片在降低表面能的驱动力下发生卷曲、拼接最终形成了空心微球复合材料(如图 8 所示),该复合材料表现出了良好的倍率性能。

最近,Lü 等^[32]采用界面聚合法制备出了后氧化(APS 氧化处理)磺化 Gr 纳米片/羧基化多层碳纳米管支撑 PANI 的三元复合材料(sGNS/cMWCNT@PANI)。文章提出,后氧化处理的 sGNS/cMWCNT@PANI 复合材料具有优异的循环稳定性(5000 次循环后容量保持率为 91.4%)。通过光谱分析,复合材料经过后氧化处理后,体系中低聚物基本消失且 PANI 长链上醌式结构的数量明显增加。

1.4 电化学聚合法

电化学聚合法是除原位聚合法外另一种常见的聚合方法^[33~37]。原位聚合法制得的复合材料一般以固体粉末的形式存在,涂覆在电极表面时需要添加粘接剂来增加复合材料与电极的黏合性,防止充放电过程中材料从电极表面脱落,但这同时也会增大接触电阻而降低材料的电化学性能。电化学聚法则可以克服这一问题,An 单体在电场作用下发生聚合,直接附着在 Gr 片层表面,具有反应快,操作简单,且不需要氧化剂的特点。

Zhang 等^[38]采用一步电化学沉积法制备了 GO/PANI 复合材料,根据 SEM 和 TEM 可以观察到 PANI 纳米纤维不仅涂覆在 GO 表面,同时也插层到 GO 片层之间,GO 大的比表面积为 PANI 的均匀沉积提供了更多的活性区域,从而降低了离子的扩散路径。 $10\text{mg}/\text{L}$ 的 GO 溶液,扫描速率为 $1\text{mV}/\text{s}$ 时,复合材料的比容量为 $1136.4\text{F}/\text{g}$,远高于纯 PANI($484.5\text{F}/\text{g}$)的比容量,经过 1000 次循环后容量保持在 89%,有望成为高性能超级电容器的电极材料。Shi^[39]课题组利用电化学聚合法制备了三维多孔的 rGO/PANI 复合电极材料,复合薄膜的厚度在 $150\mu\text{m}$ 时拥有高的面积比容量($67.2\text{mF}/\text{cm}^2$), $1.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度条件下充放电 1000 次仍能保持初始容量的 92%,被认为是非常有前景的超级电容器电极材料。相比原位聚合法,电化学聚合法有很多优点,如反应条件可控、良好的力学性能等,但是由于电化

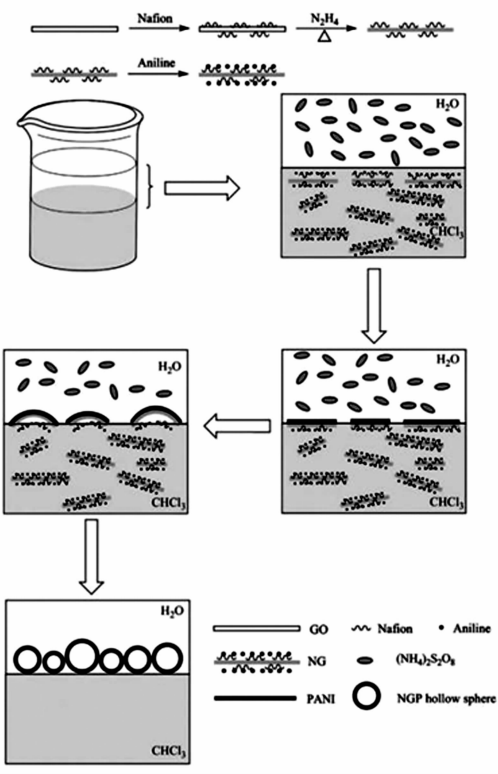


图 8 NGP 空心微球复合物形成机理示意图^[31]

Figure 8 Proposed mechanism of NGP hollow spheres formation process^[31]

学设备的局限性,实际应用过程中一般不能大量制备。

1.5 自组装法

自组装法也叫层层自组装法(LBL),通常依靠 Gr 基和 PANI 之间的静电和 π - π 作用相互吸引(Gr 及其衍生物表面带负电,PANI 导电高分子带正电),堆积形成双层或多层的复合材料。利用该方法制备的复合材料一般为胶囊、三明治或者核壳结构^[40~44]。

Liu^[45]课题组以磺化后的聚苯乙烯微球(PS)为基材制备 PANI 空心微球,利用静电自组装作用使 GO 包覆在 PANI 微球表面,最后通过电化学还原形成空心微球的复合电极材料(如图 9 所示)。复合材料在 1A/g 的电流密度下,比容量为 614F/g,500 次充放电后容量仍能保持在 90%,这是因为复合材料的空心微球结构具有高的比表面积、分层多孔结构和薄壳结构,提供了更多离子传输的电活性区域和短的扩散路径。

以上是制备 Gr/PANI 复合材料较常见的方法,由于原位聚合法可以实现大规模的制备,电化学聚合法能制备出性能更优异的 Gr/PANI 复合材料,所以目前仍以这两种制备方法为主。常见制备方法的特点及其性能优缺点归纳总结如表 1 所示。

1.6 其它方法

除了上述常用的制备方法以外,研究者们还提出了许多新颖的制备方法或是结合多种方法来制备 Gr/PANI 复合材料。例如,Mitchell 等^[46]在氧化铟锡玻璃(ITO)上电沉积 PANI 和 GO 形成多层复合薄膜,GO 大的比表面积为 PANI 沉积提高更多的活性区,GO 和 PANI 的协同效应使复合薄膜拥有比纯 PANI 更高的比容量(429F/g)。Li 等^[47]采用一步界面电化学聚合法制备分层 GO/PANI 纳米复合材料。PANI 纳米棒在水溶液/氯仿溶液界面通过电化学聚合垂均匀地分布在 GO 片层表面,形成三维的纳米结构(见图 10)。从 SEM 和 TEM 也可以清楚地看出,PANI 纳米棒电沉积在 GO 片层表面成分

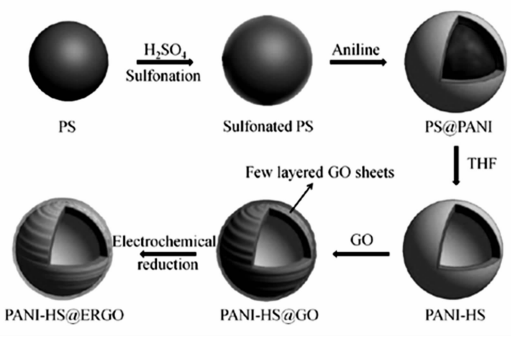


图 9 PANI-HS@ERGO 复合物制备示意图^[48]

Figure 9 Schematic illustration of the Preparation of PANI-HS@ERGO Hybrids^[48]

表 1 Gr/PANI 复合材料制备方法及性能

Table 1 The fabrication methods and properties of Gr/PANI composite

制备 方法	比表面积 (m ² /g)	电导率 (S/m)	比容量 (F/g)	倍率性能	循环寿命	PANI 形态	复合比列	方法特点	参考 文献
溶液共 混法	891	—	257 (0.1A/g,1M H ₂ SO ₄)	10A/g(56%)	1000(98%, 2A/g)	纳米粒子	2%(wt)PANI	方法简单,但 Gr 容易再	[11]
	12.7	550	210 (0.3A/g,1M H ₂ SO ₄)	3A/g(94%)	800(79%, 3A/g)	纳米纤维	44%(wt)CCG	次堆积	[14]
	12	143	480 (0.1A/g,2M H ₂ SO ₄)	1A/g(44%)	1000(70%,1.5A/g)	纳米纤维	—	方法成熟,可以大量制	[19]
原位聚 合法	—	—	525 (0.3A/g,1M H ₂ SO ₄)	—	200(91%,1A/g)	纳米线	—	备,但反应条件较严格、	[16]
	—	—	767(0.1A/g,1M KOH)	3A/g(42.9%)	5000(96%,2A/g)	层状	84.4%(wt)PANI	反应时间长,产物一般只	[17]
	—	—	1126 (1mV/s,1M H ₂ SO ₄)	10 mV/s(70%)	1000(84%,0.2A/g)	纳米粒子	91.7%(wt)PANI	能为粉末状	[18]
界面聚 合法	—	—	497 (0.2A/g,1M H ₂ SO ₄)	10A/g(67.6%)	2000(94%,1A/g)	纳米线	77.4%(wt)PANI	易形成稳定的自支撑膜,	[26]
	1391	—	495 (0.2A/g,1M H ₂ SO ₄)	20A/g(79.3%)	5000(91%,1A/g)	层状	43.1%(wt)PANI	但难以控制微观结构	[29]
	—	—	763 (1A/g,1M H ₂ SO ₄)	10A/g(53.8%)	1000(82%,5A/g)	纳米棒	—		[33]
电化学 聚合法	1000	—	716 (0.47A/g,0.6M H ₂ SO ₄ +0.5M An)	4.2A/g(70%)	—	三维多孔	5mV/s 沉积 300 圈	制备的复合材料电化学 性能优异,但产量受限制	[35]
	—	—	375.2(0.5A/g,1M H ₂ SO ₄)	3A/g(31%)	500(90.7%,3A/g)	薄膜	41.2%(wt)PANI		[43]
自组 装法	62.6	—	250(0.5A/g, 1M Et ₄ N ⁺ BF ₄ ⁻ /PC)	—	1000(73.7%,1A/g)	纳米纤维	90.9%(wt)PANI	复合材料可以自组装结 构,但组装的结构较单一	[42]

A/g; 电流密度;mV/s;扫描速率; %:在指定条件下容量的保持率;Wt;质量百分含量。

层的纳米结构(见图 11)。通过控制 An 单体的浓度和电流密度,可以保证 PANI 纳米棒在水溶液/氯仿溶液界面均匀地沿着 GO 片一个方向缓慢生长。这种方法制备的 PANI 具有高的掺杂态,与 GO 片层之间存在强烈的 π - π 作用,增强了双组份之间的结合程度。在 GO 与 PANI 的协同作用下,复合材料在全固态器件中表现出了高的比容量(1095F/g)和优秀的循环性能,能量密度为 24.3Wh/kg,最大功率密度可达 28.1kW/kg。

2 总结与展望

Gr/PANI 相关的研究工作从 2009 年以来呈现爆发式的增长,同时也取得了令人鼓舞的研究成果。由于 PANI 拥有良好的稳定性、电活性、高的法拉第电容以及多重氧化还原态,与 Gr 复合大大提高了复合材料的电化学性能,至今仍能引起广泛的关注。对于 Gr/PANI 复合材料,有序的多孔纳米结构不仅能

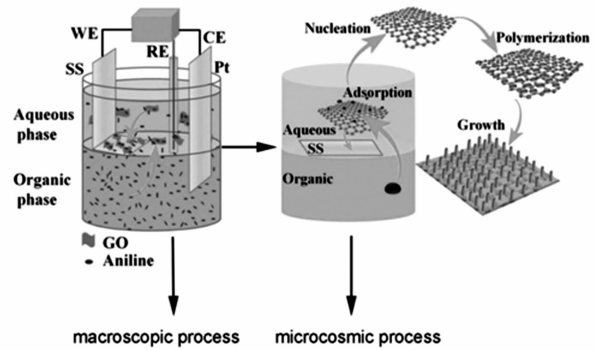


图 10 电化学界面聚合制备多层 GO/PANI 纳米复合材料的宏观和微观过程示意图^[47]
Figure 10 Macroscopic and microcosmic process of the preparation of hierarchical GO/PANI nanocomposites by interfacial electrochemical polymerization^[47]

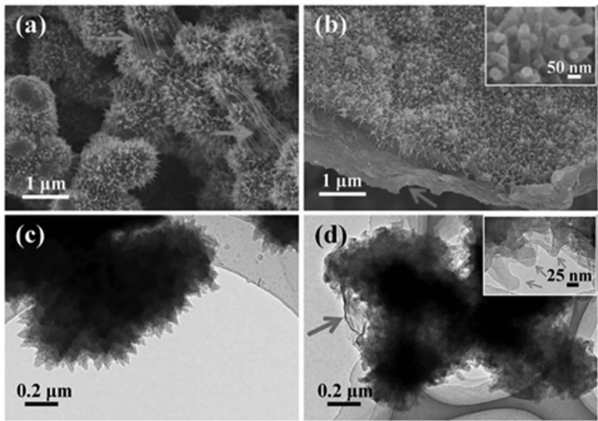


图 11 (a) PANI 扫描电镜图;(b) GO/PANI 扫描电镜;(c) PANI 透射电镜图;(d) GO/PANI 透射电镜及高分辨率透射电镜图^[47]
Figure 11 SEM images of (a) PANI, (b) GO/PANI with the inset of a high-resolution image, and TEM images of (c) PANI, (d) GO/PANI with the inset of a high-resolution image^[47].

为质子从 PANI 中嵌入/脱嵌提供更多的接触面积,而且也能促进电解质中离子的扩散;此外,PANI 的厚度对体系中质子的传输也有重要的影响,当 PANI 达到一定厚度时,复合材料中质子的传输受阻,电化学性能下降。因此,选择合适的制备方法调控复合材料微观结构是今后制备高性能 Gr/PANI 电极材料的主要方向。

尽管 Gr 与 PANI 复合有诸多优点,但目前大多数研究仅限于材料本身的性能,要想实现 Gr/PANI 复合材料在超级电容领域的广泛应用还存在很多问题。例如,目前实验室制备 Gr 主要采用氧化还原法,此方法虽然简单,成本较低,但生产过程的废酸会给环境造成破坏,与目前可持续发展战略不符。另外,Gr 与 PANI 主要通过共价键和 π - π 作用复合,共价键作用一般先用前驱体 GO 与 PANI 复合然后再还原 GO,此方法会导致 PANI 的导电率下降,制备的复合材料电导率也不能满足电极材料的导电要求,而 π - π 作用容易堆积使材料的比表面积降低。因此,实现 Gr/PANI 复合材料表面积和优良导电性地释放是其在超级电容器领域应用的必要条件。我们相信随着人们对这些问题的不断深入,Gr/PANI 作为超级电容器电极材料也必定会取得突破性的进展,一步步实现市场化。

参考文献:

[1] Geim A K, Novoselov K S. Nat Mater, 2007, 6 (3): 183~191.

- [2] Chae H K, Siberio-perez D Y, Kim J, Go Y B, Eddaoudi M, Matzger A J, O'Keeffe M, Yaghi O M. *Nature*, 2004, 427(6974): 523~527.
- [3] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H. *Nature*, 2009, 457(7230): 706~710.
- [4] Lake J R, Cheng A, Selverston S, Tanaka Z, Koehne J, Meyyappan M, Chen B. *J Vac Sci Technol B*, 2012, 30:03D118.
- [5] Sarker A K, Hong J D. *Langmuir*, 2012, 28 (34): 12637~12646.
- [6] Kumar N A, Baek J-B. *Chem Commun*, 2014, 50(48): 6298~6308.
- [7] Wan K, Huang J, Wei Z. *J Phys Chem C*, 2008, 114(17): 8062~8067.
- [8] Olsson H, Nystrom G, Stromme M, Sjodin M, Nyholm L. *Electrochem Commun*, 2011, 13(8):869~871.
- [9] Wang H, Hao Q, Yang X, Lu L, Wang X. *Electrochem Commun*, 2009, 11(6): 1158~1161.
- [10] Liu J H, An J W, Zhou Y C, Ma Y X, Li M L, Yu M, Li S M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(6): 2870~2876.
- [11] Li Z F, Zhang H, Liu Q, Sun L, Stanciu L, Xie J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(7): 2685~2691.
- [12] An J W, Liu J H, Zhou Y C, Zhao H F, Ma Y X, Li M L, Yu M, Li S M. *J Phys Chem C*, 2012, 116(37): 19699~19708.
- [13] Ansari M O, Yadav S K, Cho J W, Mohammad F. *Composites B*, 2013, 47: 155~161.
- [14] Wu Q, Xu Y X, Yao Z Y, Liu A, Shi G Q. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 1963~1970.
- [15] Kumar N A, Choi H J, Shin Y R, Chang D W, Dai L, Baek J B. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1715~1723.
- [16] Liu Y, Deng R J, Wang Z, Liu H T. *J Mater Chem*, 2012, 22(27): 13619~13624.
- [17] Xiong P, Huang H J, Wang X. *J Power Sources*, 2014, 245, 937~946.
- [18] Wang H L, Hao Q L, Yang X J, Lu L D, Wang X. *Nanoscale*, 2010, 2: 2164~2170.
- [19] Zhang K, Zhang L L, Zhao X S, Wu J. *Chem Mater*, 2010, 22: 1392~1401.
- [20] Xu J, Wang K, Zu S Z, Han B H, Wei Z. *ACS Nano*, 2010, 4(9): 5019~5026.
- [21] MI H Y, Zhou J P, Cui Q X, Zhao Z B, Yu C, Wang X Z, Qiu J S. *Carbon*, 2014, 80, 799~807.
- [22] Chen W, Rakhi R B, Alshareef H N. *Nanoscale*, 2013, 5(10): 4134~4138.
- [23] Liu Y, Ma Y, Guang S, Xu H, Su X. *J Mater Chem A*, 2014, 2 (3): 813~823.
- [24] Das A K, Maiti S, Khatua B B. *J Electro Chem*, 2015, 739: 10~19.
- [25] Liu Y, Ma Y, Guang S Y, Ke F, Xu H Y. *Carbon*, 2015,83: 79~89.
- [26] Ma B, Zhou X, Bao H, Li X W, Wang G C. *J Power Sources*, 2012, 215: 36~42.
- [27] Domingues S H, Salvatierra R V, Oliveira M M, Zarbin A J. *Chem Commun*, 2011, 47(9): 2592~2594.
- [28] Qiu J D, Shi L, Liang R P, Wang G C, Xia X H. *Chem Eur J*, 2012, 18(25):7950~7959.
- [29] Shen J L, Yang C Y, Li X W, Wang G C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(17): 8467~8476.
- [30] Xiong S X, Shi Y J, Chu J, Gong M, Wu B, Wang X Q. *Electrochim Acta*, 2014, 127: 139~145.
- [31] Zhou H, Sun Y P, Li G, Chen S J, Lu Y. *Polymer*, 2014, 55(17): 4459~4467.
- [32] Lv D C, Shen J L, Wang G C. *RSC Advances*, 2015, 5(31): 24599~24606.
- [33] Cong H P, Ren X C, Wang P, Yu S H. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(4): 1185~1191.
- [34] Hu L, Tu J, Jiao S, Hou J, Zhu H, Fray D. *J Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(45): 15652~15656.
- [35] Chen K, Chen L, Chen Y Q, Bai H, Li L. *J Mater Chem*, 2012, 22(39): 20968~20976.
- [36] Ramesha G K, Kumara A V Sampath S. *J Phys Chem C*, 2012, 116(26): 13997~14004.
- [37] Zhong M, Song Y, Li Y, Ma C, Zhai X, Shi J, Guo Q, Liu L. *J Power Sources*, 2012, 217: 6~12.
- [38] Zhang Q Q, Li Y, Feng Y Y, Feng W. *Electrochim Acta*, 2013, 90: 95~100.
- [39] Zhou Q Q, Li Y R, Huang L, Li C, Shi G Q. *J Mater Chem A*, 2014, 2(41): 17489~17494.
- [40] Lu J L, Liu W S, Ling H, Kong J H, Ding G Q, Zhou D, Lu X H. *RSC Adv*, 2012, 2(28): 10537~10543.
- [41] Luo Y S, Kong D Z, Jia Y L, Luo J S, Lu Y, Zhang D Y, Qiu K W, Li C M, Yu T. *RSC Adv*, 2013, 3(17): 5851~5859.
- [42] Zhou S P, Zhang H M, Zhao Q, Wang X H, Li J, Wang F S. *Carbon*, 2013, 52: 440~450.
- [43] Lee T, Yun T, Park B, Sharma B, Song H K, Kim B S. *J Mater Chem*, 2012, 22(39): 21092~21099.
- [44] Sheng K, Bai H, Sun Y Q, Li C and Shi G Q. *Polymer*, 2011, 52(24): 5567~5572.
- [45] Fan W, Zhang C, Tjii W W, Pramoda K P, He C B, Liu T X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(8): 3382~3391.
- [46] Mitchell E, Candler J, Souza F D, Gupta R K, Gupta B K, Dong L F. *Synth Met*, 2015, 199: 214~218.
- [47] Li D J, Li Y, Feng Y Y, Hu W P, Fei W. *J Mater Chem A*, 2015, 3(5): 2135~2143.

Progress in Graphene/Polyaniline Composite Materials for Supercapacitors

WEI Xiang, PEI Guang-ling*

(College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute Of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polyaniline is an ideal electrode material due to its high theoretical specific capacitance and good electrical conductivity. However, the volume swelling and shrinkage would occur during the repeated charge-discharge process, which leads to worse cycle life. While, graphene is widely used as electrode materials in supercapacitors due to high specific surfaces. Polyaniline composited with graphene make composite possess excellent electrochemical properties because of synergistic effect. The fabrication methods of Graphene-Polyaniline composites and main achievements obtained in supercapacitor field for recent years were summarized in this paper. Simultaneously, the major challenges existed in the research area of the composites were discussed. Eventually, the perspective for the future development was briefly described in supercapacitor sphere.

Key words: Graphene; Polyaniline; Composite; Preparation; Supercapacitors