

石墨烯/聚苯胺/EVOH 纳米纤维膜的制备及性能研究

韦俊侃 陆建伟 徐丹丹 朱新月 肖 茹*

(东华大学材料科学与工程学院,纤维材料改性国家重点实验室,上海 201620)

摘 要 柔性超级电容器是可穿戴电子设备等的重要组成部分。为探索制备柔性超级电容器的电极材料,引入热塑性乙烯-乙醇共聚物(EVOH)纳米纤维,利用苯胺原位氧化聚合反应制备石墨烯/聚苯胺/EVOH 纳米纤维复合膜,采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射仪(XRD)、热失重分析仪(TGA)、扫描电子显微镜(SEM)和电化学工作站分析了复合膜的结构和性能。研究表明,复合膜具有良好的柔韧性和力学强度。室温下,用四探针法测得复合膜的电导率为 1.49 S/cm,扫描速率为 5 mV/s 时的比电容为 51.5 F/g,650 次充放电循环后比电容的保持率可达 80%。

关键词 石墨烯,聚苯胺,EVOH,复合膜,电化学性能

Preparation and property of graphene/PANI/EVOH nanofiber composite film

Wei Junkan Lu Jianwei Xu Dandan Zhu Xinyue Xiao Ru

(College of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Flexible supercapacitor is an important part of wearable electronic equipment. To explore the preparation of flexible supercapacitor electrode materials, the thermoplastic polyethylene-co-polyvinyl alcohol (EVOH) nanofiber was introduced to prepare flexible graphene/PANI/EVOH nanofiber composite film by in-situ oxidation polymerization of aniline. The structure and property of film were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), thermo-gravimetric analyzer (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical workstation. The results showed that the film exhibited superior flexibility and mechanical strength. The conductivity can reach 1.49 S/cm by four probe method at room temperature, the specific capacitance reached 51.5 F/g at 5 mV/s, the majority (80%) of capacitance was remained after 650 cycles of charge and recharge at 500 mA/g.

Key words graphene, PANI, EVOH, composite film, electrochemical property

石墨烯因其独特的物理化学结构表现出优异的电化学性能^[1-2]。自 Stoller 等^[3]验证了石墨烯在超级电容器电极材料领域的应用可行性后,其与碳材料、金属氧化物及导电高分子等的复合体系被大量报道^[4-7]。然而在实际应用中,由于石墨烯表面较好的稳定性导致其难以被电解液润湿,或者石墨烯片层之间较强的范德华力容易造成团聚导致电容量较低(101 F/g)^[3],这些均限制了石墨烯在超级电容器领域的应用。

聚苯胺(PANI)有多重氧化还原态,理论比电容高达 2000 F/g^[8],经酸掺杂后具有较高的电导率,可提高充放电过程中电子的传导速率。然而 PANI 力学性能较差,循环寿命短。因此,将 PANI 与石墨烯进行复合,可弥补各自的缺点,发挥二者的协同作用,从而引起众多研究者的关注。王宏智等^[9]利用电化学聚合法制备了石墨烯/PANI 复合材料,发现当电流密度为 0.5 A/g 时,比电容达 352 F/g; An 等^[10]先将氧化石墨(GO)酰氯化,然后利用酰胺键

基金项目:国家自然科学基金项目(21374015)

作者简介:韦俊侃(1992-),男,硕士,研究方向为纳米纤维、超级电容器。

联系人:肖茹,教授,研究方向为纤维材料的功能化和高性能化。

将 PANI 接枝至石墨烯上,发现当电流密度分别为 0.3、50A/g 时,比电容分别达 623.1、510F/g;Wu 等^[11]制备了 MnO₂/PANI/RGO“三明治”结构纳米片,发现当电流密度为 0.5A/g 时,比电容达 1090.2F/g,5000 圈后电容保持率为 82.3%,表现出优异的电化学性能。

随着科学技术的进步,电子设备从“可使用”逐步向“便携化”方向迈进。要求电子设备具有超薄的电极材料和精简的组装过程,使器件更小型、轻质。传统的超级电容器多为平面状,刚性有余柔性不足,无法满足可穿戴的需求。高聚物纳米纤维有比表面积大、长径比高、孔径小、柔性好等诸多优点,是颇具潜力的柔性超级电容器电极基底材料。Cheng 等^[12]将 PANI/碳纳米管复合膜粘附在弹性纤维表面作为电极、以聚乙烯醇-磷酸作为凝胶电解质构建了纤维状智能超级电容器,其电化学储能性能在弯曲和拉伸过程中均保持着良好的稳定性。

本研究在石墨烯/PANI 中引入热塑性乙烯-乙醇共聚物(EVOH)纳米纤维,利用苯胺的氧化还原聚合反应制备石墨烯/PANI/EVOH 纳米纤维复合膜,以期获得综合性能良好的柔性电极材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

GO(直径 100~200nm,厚度 0.8~1.2nm,工业品),南京吉仓纳米有限公司;EVOH(牌号 ET3803,乙烯质量分数为 38%,工业品),日本合成化学工业株式会社;醋酸-丁酸纤维素(CAB,牌号 381-20,工业品),美国 Eastman 公司;丙酮(分析纯),燕山石化公司;苯胺(ANI)、过硫酸铵(APS)以及氢碘酸(HI),均为分析纯,国药化学试剂公司;聚偏氟乙烯(PVDF)微孔滤膜(孔径 Φ 60mm,工业品),海宁创伟过滤器材厂;去离子水,自制。

双螺杆共混挤出机(SHJ-20,螺杆直径为 16mm,长径比为 40),南京杰恩特机电有限公司;场发射扫描电子显微镜(S-4800),日本 Hitachi 公司;X 射线衍射仪(ESCALB250),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;傅里叶红外光谱仪(Nicolet IS10),美国 Thermo Scientific 公司;热失重分析仪(TG209F1),德国 Netzsch 公司;万能材料试验机(5969),美国 Instron 公司;四探针测试仪(MCP-T360),日本 Mitsubishi Chemical 公司;电化学工作站(CHI660),中国辰华公司。

1.2 EVOH 纳米纤维的制备

EVOH 纳米纤维的制备按照文献[13]的方法

进行。将 EVOH 和 CAB 置于 80℃ 真空烘箱干燥 24h,将干燥好的 EVOH 和 CAB 按质量比 20:80 混合均匀,然后利用双螺杆共混挤出机进行熔融挤出,螺杆转速为 50r/min,温度为 200~225℃,熔融挤出所得试样以丙酮为溶剂,经索式萃取器在 80℃ 萃取 72h,去除基体材料 CAB,获得 EVOH 纳米纤维。

1.3 GO/PANI/EVOH 复合纳米纤维膜的制备

将 20mg GO 分散到 20mL 去离子水中形成 1mg/mL GO 分散液,超声波和细胞粉碎机分别分散 0.5h 待用。将经高速分散剂剪切分散 30min 形成的不同质量分数的 EVOH 纳米纤维悬浮液加入其中,再添加一定量的稀盐酸后搅拌 30min;取 200mg 经减压蒸馏纯化的 ANI 分散于 10mL 浓度为 1mol/L 的 HCl 溶液中,超声分散后加入上述混合液;0℃ 反应槽中磁力搅拌,同时缓慢滴加 10mL 浓度为 1mol/L HCl 所溶解的 APS(APS 与 ANI 的质量比为 1:1.25)混合溶液,滴加速度为 1d/s。持续反应 12h,所得产物经真空抽滤成膜,用去离子水 and 无水乙醇反复洗涤至无色,过滤、冷冻真空干燥 48h。实验控制 GO 与 ANI 的质量比为 1:10,改变 EVOH 纳米纤维的含量,使其在复合体系中的含量分别为 15%(wt,质量分数,下同)、20%、25% 和 30%,所得 GO/PANI/EVOH(以下简称 GPE)复合纳米纤维膜分别记为 GPE_{15%}、GPE_{20%}、GPE_{25%} 和 GPE_{30%}。

1.4 RGO/PANI/EVOH 复合纳米纤维膜的制备

将 1.3 所得不同比例的复合膜经 HI 于 60℃ 浸泡 6h 进行还原,用去离子水反复冲洗,得到 RGO/PANI/EVOH(以下简称 RPE)复合纳米纤维膜。

1.5 性能测试与表征

(1)采用场发射扫描电子显微镜对 EVOH 纳米纤维样品、制备的 PANI/EVOH 复合膜和 RPE 复合膜的表面进行表征,观察其表面形貌及 PANI 和石墨烯在 EVOH 纤维基体中的分散情况。

(2)采用 X 射线衍射仪对 EVOH 纳米纤维、PANI、GPE 及 RPE 复合膜的结构进行表征。先将样品在 60℃ 烘箱中放置 4~6h,去除水分,然后放入能谱仪上进行测试,Cu 为射线源, $\lambda=1.5406\text{\AA}$,步长为 $2\theta=0.01^\circ$,扫描范围为 $5\sim60^\circ$ 。

(3)采用傅里叶变换红外光谱仪对 EVOH 纳米纤维、PANI、GPE 及 RPE 复合膜的结构进行表征。先将样品在 100℃ 真空干燥箱中干燥 24h 去除水分,采用 KBr 压片法和 ATR 附件进行测试,扫描

次数为 32 次,波数范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

(4)采用热失重分析仪对 EVOH 纳米纤维、PANI、GO 及 GPE 系列复合膜的热性能进行研究。先将样品在 60°C 烘箱中放置 $4\sim 6\text{h}$, N_2 气氛保护,速率升温为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度为室温 $\sim 800^\circ\text{C}$ 。

(5)采用万能材料试验机对 EVOH 纳米纤维膜及 RPE 复合膜的力学性能进行测试。将样品剪裁成 $5\text{mm}\times 3\text{mm}$ 长方形试样,随后夹在万能材料试验机上进行拉伸测试,夹持长度为 8mm ,直到样品被拉断为止。设置有效测试长度 50mm ,测试速度 $10\text{mm}/\text{min}$,记录试样的拉伸强度和形变,得到拉伸强度对伸长率的曲线。每种膜至少测试 3 个平行样。

(6)采用四探针测试仪对 RPE 复合膜的导电性进行测试。用四探针探头将样品压实,读取电阻率值,换算成电导率,每张测 3 个点,取平均值。

(7)采用三电极体系测试 RPE 复合膜在 $1\text{mol}/\text{L}$ H_2SO_4 中的电化学活性,参比电极为银/氯化银电极,对电极为铂电极。测试的电压范围为 $0\sim 1\text{V}$,扫描速度为 $5\text{m}\sim 100\text{mV}/\text{s}$ 不等。样品的质量比电容按式(1)进行计算。

$$C = \frac{1}{s \times m \times \Delta V} \int_{V_0}^{V_0 + \Delta V} i dx \quad (1)$$

式中, C 为电极材料的质量比电容, F/g ; m 为电极材料的质量, g ; S 为扫描速率, V/s ; ΔV 为电压窗口, V ; $\int_{V_0}^{V_0 + \Delta V} i dx$ 为积分面积。

2 结果与讨论

2.1 化学结构分析

图 1 为 EVOH 纳米纤维、PANI、GPE 以及 RPE 复合膜的红外光谱图。由图可知,图中 3343 、 2930 、 1456cm^{-1} 处的峰分别对应 EVOH 中 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰和 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动峰^[14]。 1581 、 1500 、 1313 、 1140 、 828cm^{-1} 等的特征峰,分别对应 PANI 醌式结构中 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动、苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动、 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰、共轭芳环 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动、对位二取代苯的 $\text{C}-\text{H}$ 面弯曲振动。 3390 、 1680cm^{-1} 左右的峰分别对应 GPE 复合膜中的 $-\text{COOH}$ 中的 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 键振动, $1550\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰代表 COH/COC 中的 $\text{C}-\text{O}$ 振动^[15],且 PANI 和 EVOH 的特征峰全部出现,说明成功制得了 GPE 复合膜。RPE 复合膜曲线与 GPE 复合膜曲线相比,可以发现 GO 特征峰不太明显,含氧官能团减少,表明 GO

已被 HI 还原,成功制得 RPE 复合膜。

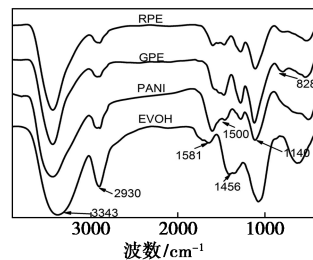


图 1 EVOH、PANI、GPE 以及 RPE 复合膜的红外光谱图

图 2 为 GO、PANI、GPE 以及 RPE 复合膜的 XRD 谱图。由图可知,GO 曲线中 $2\theta=11.5^\circ$ 处有一个对应于 GO(001)晶面的较强衍射峰,相应的面间距为 0.77nm ,远大于石墨的 0.34nm ,这表明 GO 已较好地剥离。PANI 曲线中 $2\theta=20^\circ$ 的衍射峰由非晶的 PANI 所产生,对应于 PANI 主链平行的(100)面, $2\theta=25^\circ$ 的衍射峰对应于主链正交的(110)面^[16]。GPE 复合膜曲线在 11.5° 处 GO 特征峰较弱,说明 GPE 复合膜中部分 GO 随着苯胺的氧化聚合被还原;RPE 复合膜曲线在 11.5° 处基本没有出现峰,说明经 HI 还原后,GO 已完全被还原为 RGO,得到 RPE 复合膜。GPE 和 RPE 复合膜曲线中都出现了 PANI 的特征峰,证实复合膜中有 PANI 存在,但是结晶峰相比纯 PANI 有一定得平移和减弱,说明 PANI 在复合膜中晶型有所改变。

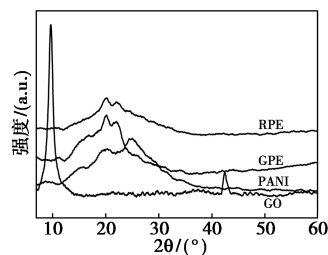


图 2 GO、PANI、GPE 及 RPE 复合膜的 XRD 谱图

2.2 微观形貌分析

图 3 为 EVOH 纳米纤维、PANI/EVOH 及 RPE 复合膜的 SEM 图。其中图 3(a)为 EVOH 纳米纤维膜的 SEM 图。由图可知,膜中纳米纤维分布无序呈各向同性,纤维相互交织在一起,较粗和较长的纤维形成网络结构,作为支架起支撑作用,而一些被打碎的细小纤维沉淀在较粗纤维构筑的网络结构中,纤维之间相互穿插,形成微孔;图 3(b)为 PANI/EVOH 复合膜的 SEM 图。由图可知,PANI 均匀吸附在纳米纤维表面,为电子传输及存储电容提供通道和介质场所,EVOH 纳米纤维的排列也因为 PANI 的吸附变得更加有序;图 3(c)为 RPE 复合

膜的 SEM 图。由图可知,宏观上复合膜保持了石墨烯的褶皱形貌,褶皱的石墨烯较均匀包裹在 EVOH 纳米纤维表面,苯胺分别吸附在 EVOH 纳米纤维和石墨烯片上进行生长。在 RPE 复合膜中, PANI 均匀分散在石墨烯片层成颗粒状,抑制石墨烯片层团聚,增大复合膜比表面积,同时充分发挥石墨烯片层作用,有效转移电荷,提高复合膜的力学和电化学性能。

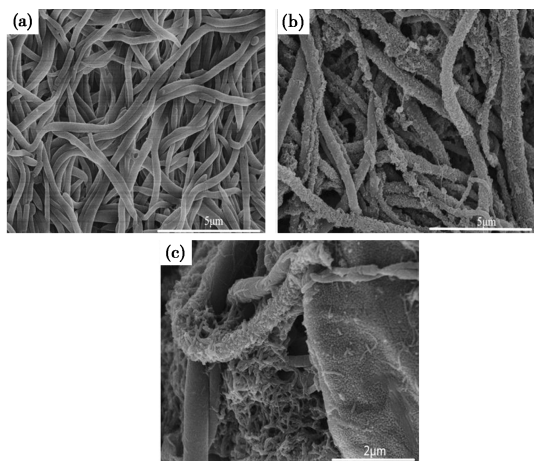


图3 EVOH 纳米纤维(a)和 PANI/EVOH(b)以及 RPE 复合膜(c)的 SEM 图

2.3 热稳定性分析

图4是 EVOH 纳米纤维、GO、PANI 和不同比例 GPE 复合膜的 TG 曲线图。GPE 复合膜的热失重曲线结合了 GO、PANI 和 EVOH 的热失重过程,低于 150℃ 的质量损失主要由吸附的水分子挥发所致;200~500℃ 之间的质量损失,一方面是由于 GO 中含氧官能团发生热分解,生成 CO、CO₂、H₂O 等^[17];另一方面是 PANI 内部结构塌陷,掺杂剂大量脱出,发生降解,再者 EVOH 纳米纤维也在此温度区间开始分解;在 500℃ 以上,基本没有明显的质量损失,趋于稳定。随着 EVOH 含量的增加,GPE 复合膜的 TG 曲线越靠近纯 EVOH 线,350℃ 后分解速率大幅提升,热稳定性变差。但与纯 EVOH 相比,加入石墨烯后的 GPE 复合膜,分解速率降低、分解温度提高,这表明石墨烯的加入能有效提高热稳定性。同时随着石墨烯含量的增多,GPE 复合膜在 800℃ 时残留质量明显提高。其中 GPE_{15%} 复合膜在 800℃ 的残留量为 36.8%,远高于纯 EVOH 的 0% 和 GPE_{30%} 复合膜的 18.4%,这是由于生成的残余物覆盖在纤维材料的表面,可以起到隔热隔氧的作用,大大提高了复合膜的耐热性。

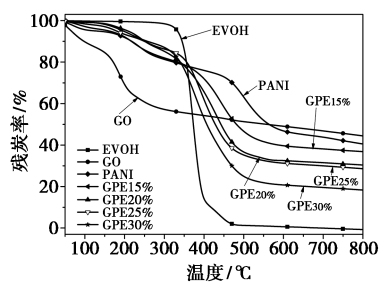


图4 EVOH 纳米纤维、GO、PANI 和不同比例 GPE 复合膜的 TG 曲线图

2.4 力学性能分析

图5为不同比例 RPE 复合膜的应力-应变曲线,是典型的结晶聚合物在单轴拉伸时的应力-应变曲线,可分为三段,拉伸过程经历弹性变形、屈服、发展大形变以及应变硬化阶段,拉伸后呈现强烈的各向异性。随 EVOH 纳米纤维含量的增加,复合膜断裂伸长率逐渐增加,从 RPE_{15%} 复合膜的 0.077 增加到纯 EVOH 的 0.136,这说明加入 EVOH 纳米纤维可有效改善复合膜的柔性;而拉伸断裂强度逐渐减小,从 RPE_{15%} 的 5.48MPa 减小到 2.06MPa,这主要是因为石墨烯在聚合物基体中有强烈的氢键作用力和范德华力,限制了链段的位移,提高了机械强度。当石墨烯在聚合物中所占比例降低时,复合膜力学强度也会相应降低。图6为 RPE_{15%} 复合膜弯曲时的数码照片。从图中可知,膜弯曲后没有出现明显折痕,恢复很快,有很好的柔韧性,这与力学性能测试得出的结果一致,EVOH 纳米纤维的加入提高了复合膜的柔性。

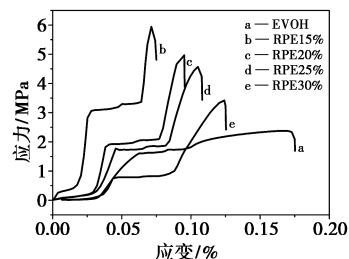


图5 不同比例 RPE 复合膜的应力-应变曲线图

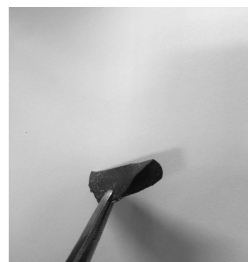


图6 RPE_{15%} 复合膜弯曲时的照片

2.5 电化学性能分析

RPE_{15%}复合膜电导率为 1.49S/cm,接近硅的 3 倍(0.5S/cm),而 RPE_{30%}复合膜电导率为 2.2×10^{-2} S/cm。故 EVOH 纳米纤维含量越低,电导率越高,但是由于纤维含量少于 10%时,复合膜力学性能较差,脆性大、易折断,成膜较困难,故不考虑。

由于 RPE_{15%}复合膜的电导率最高,故对其进行电化学测试。图 7(a)是 RPE_{15%}复合膜在不同扫描速率下的循环伏安曲线图。从图中可以看出,CV 曲线呈现准矩形轮廓,说明该复合膜结合了双电层电容和赝电容行为。随着扫描速率的增大,同一电位下对应的电流值也相应增大,说明 RPE_{15%}复合膜具有可逆的充放电响应,适合做电极材料。根据式(1)求得 RPE_{15%}复合膜在扫描速率为 5mV/s 时的比电容为 51.5F/g。图 7(b)为电流密度 500mA/g 时,RPE_{15%}复合膜比电容的循环性能曲线图。由图可知,经 650 次充放电过程之后,复合膜比电容的保持率仍在 80%左右,这说明其电化学稳定性良好,比 Liu 等^[18]制备的 Ni@NFs/PET 膜的循环稳定性提高了 10 倍。

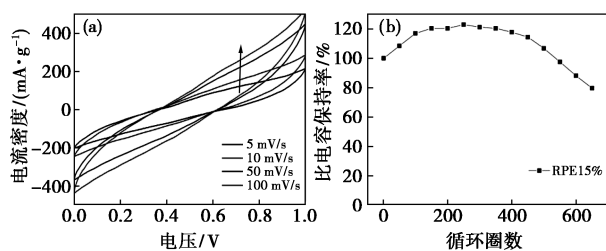


图 7 RPE_{15%}复合膜不同扫描速率时的循环伏安曲线图(a)和比电容循环性能曲线图(b)

3 结论

RPE 复合膜中 PANI 吸附在石墨烯和 EVOH 纳米纤维表面,维持了石墨烯褶皱结构,柔韧性比石墨烯/PANI 材料有明显改善。当 EVOH 纳米纤维含量为 15%时,复合膜的电导率可达 1.49S/cm;扫描速率为 5mV/s 时,比电容为 51.5F/g,并且在 650 次充放电循环后比电容的保持率仍可达 80%。这表明该材料具有良好的柔性和电化学性能,可作为柔性超级电容器电极材料使用。

参考文献

[1] Chae H K, Siberio-Pérez 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.
[2] 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.

- [3] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
[4] Chen Q, Meng Y, Hu C, et al. MnO₂-modified hierarchical graphene fiber electrochemical supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 32-39.
[5] Lu L, Li W, Zhou L, et al. Impact of size on energy storage performance of graphene based supercapacitor electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 219: 463-469.
[6] Yin C, Tao C, Cai F, et al. Effects of activation temperature on the deoxygenation, specific surface area and supercapacitor performance of graphene[J]. *Carbon*, 2016, 109: 558-565.
[7] Balasubramaniam M, Balakumar S. Tri-solvent mediated probing of ultrasonic energy towards exfoliation of graphene nanosheets for supercapacitor application[J]. *Materials Letters*, 2016, 182: 63-67.
[8] Kumar N A, Baek J B. Electrochemical supercapacitors from conducting polyaniline-graphene platforms[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(48): 6298-6308.
[9] 王宏智, 高翠侠, 张鹏, 等. 石墨烯/PANI 复合材料的制备及电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2014, 29(1): 117-122.
[10] An J, Liu J, Zhou Y, et al. Polyaniline-grafted graphene hybrid with amide groups and its use in supercapacitors [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(37): 19699-19708.
[11] Wu Q, Chen M, Wang S, et al. Preparation of sandwich-like ternary hierarchical nanosheets manganese dioxide/polyaniline/reduced graphene oxide as electrode material for supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 29-38.
[12] Cheng X L, Zhang J, Ren J, et al. The design of a hierarchical ternary hybrid for fiber-shaped asymmetric supercapacitor with high volumetric energy density[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(18): 9685-9691.
[13] Wang H, Xiao R. Preparation and characterization of CNTs/PE micro-nanofibers[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(3): 508-515.
[14] 魏从杰, 段芳, 倪忠斌, 等. PANI 纳米纤维/石墨烯复合物的制备及其电化学性能[J]. *功能材料*, 2013, 44(4): 562-565.
[15] 张红星, 蔡芳昌, 马宁, 等. EVOH 质子交换膜的制备及表征[J]. *湖北大学学报: 自然科学版*, 2012, 34(4): 487-490.
[16] Xu J, Wang K, Zu S Z, 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.
[17] Zhong W B, Li S C. Synthesis of high electrochemical performance of PANI-F/GNs composites[J]. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)*, 2015, 42(6): 41-46.
[18] Liu Q, Zhou Z, Xia M, et al. A specially structured conductive nickel-deposited poly(ethylene terephthalate) nonwoven membrane intertwined with microbial pili-like poly(vinyl alcohol-co-ethylene) nanofibers and its application as an alcohol sensor[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(77): 40788-40793.

收稿日期: 2016-12-19

修稿日期: 2017-03-06