

氧化剂对磺化石墨烯负载聚苯胺复合材料结构 与电化学性能的影响^{*}

马彪 周晓 孙敏强 王庚超^{**}

(华东理工大学材料科学与工程学院 超细材料制备与应用教育部重点实验室
上海市先进聚合物材料重点实验室 上海 200237)

摘 要 以磺化石墨烯(sGNS)为基板材料,通过界面聚合方法制备出不同分级结构磺化石墨烯负载聚苯胺(sGNS/PANI)复合材料,并系统研究了氧化剂类型对复合材料的化学组成、形貌结构和超级电容特性的影响.结果显示,过硫酸铵为氧化剂合成的复合材料中 PANI 的产率和氧化程度最高,其形貌呈现出 sGNS 垂直生长 PANI 纳米短棒阵列结构,PANI 的共轭程度和结晶性均较高,从而赋予复合材料高的比电容(497.3 F g^{-1}),以及良好的倍率特性和循环稳定性(2000 次循环后比电容仅损失 5.7%).当以三氯化铁为氧化剂时,复合材料中 PANI 的得率很低,并在 sGNS 表面形成较薄的包覆层,此时复合材料的比电容最低(228.5 F g^{-1}),但充放电循环性能较好(2000 次循环后比电容的保持率为 87.4%).当氧化剂为高锰酸钾时,复合材料中 PANI 以团聚态颗粒无规堆积在 sGNS 表面,PANI 以无定型结构存在,其比电容虽然较高(419.6 F g^{-1}),但其倍率特性和充放电循环性能较差(2000 次循环后比电容损失 19.9%).

关键词 聚苯胺,磺化石墨烯,界面聚合,超级电容器

聚苯胺(PANI)作为一种有前景的导电高分子,因其原料廉价、制备简单和良好的氧化还原特性^[1,2],近来在用作超级电容器电极材料研究方面备受关注^[3-6].然而,聚苯胺在充放电循环过程中由于体积反复变化导致其循环稳定性变差,这限制了其实用化^[7,8].

石墨烯具有二维结晶结构,拥有高的电导率,优良的化学稳定性和高的有效比表面积,在作为功率型超级电容器的电极材料方面显现出优势^[9-11].但由于纯石墨烯易发生团聚,造成其比电容较低.将石墨烯引入到聚苯胺等 π 共轭聚合物体系中,借助 π - π 相互作用,导电共轭聚合物会以纳米尺度牢固地沉积到石墨烯表面,这将成为改善导电聚合物比电容和循环性能的有效途径之一^[12,13].

近年来,人们采用原位聚合^[14-19]、电化学沉积聚合^[12,20]、真空抽滤混合^[21,22]和静电吸附^[23]等方法制备出聚苯胺/石墨烯纳米复合材料,并用于超级电容器电极材料的研究.Mao等^[18]以表面

活性剂稳定的石墨烯为载体运用原位聚合法制得石墨烯/聚苯胺复合物,该复合电极呈现出高的比电容.Wang等^[12]采用原位阳极电聚合方法获得柔性石墨烯/聚苯胺复合纸,该复合纸电极呈现出高的机械强度和比电容,性能优于现有其它炭基柔性电极.Wu等^[21]通过真空抽滤得到柔性石墨烯/聚苯胺纳米纤维复合膜,该复合膜电极在 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 电解液中,当电流密度为 0.3 A g^{-1} 时比电容达 210 F g^{-1} ,同时呈现出优良的循环性能和倍率特性.界面聚合方法可以抑制聚苯胺的二次生长,有望实现聚苯胺/石墨烯复合材料的纳米化,解决复合材料易团聚的难题^[24,25].然而,该方法在制备石墨烯负载纳米聚苯胺复合材料方面鲜有报道.在氧化聚合过程中,氧化剂的还原电位将对 PANI 的微结构和分子链的氧化程度产生重要影响,从而影响到材料的超级电容特性,但有关这方面的研究尚鲜见报道.

本文选用易分散的磺化石墨烯为基板材料,运用界面聚合方法,制备出一系列分级结构的磺

^{*} 2012-01-20 收稿,2012-04-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 21044005,51173042)和中央高校基本科研业务费和上海市教委科研创新项目(项目号 11ZZ55)资助.

^{**} 通讯联系人,E-mail:gengchaow@ecust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12014

化石墨烯负载聚苯胺复合材料,并系统研究了氧化剂类型对复合材料形貌结构以及电化学性能的影响,为开发高储能密度超级电容器电极材料提供理论指导.

1 实验部分

1.1 原材料

苯胺(分析纯,上海化学试剂公司),使用前经减压蒸馏精制;石墨(化学纯,国药集团化学药剂有限公司),经盐酸处理、水洗、干燥后备用;过硫酸铵,使用前经重结晶精制处理;硼氢化钠,亚硝酸钠,对氨基苯磺酸,水合肼(80%),高锰酸钾,三氯化铁,三氯甲烷等均为分析纯试剂,使用前未经处理.

1.2 磺化石墨烯的制备

氧化石墨(GO)采用 Hummer 法^[26]制备.以 GO 为原料通过分步还原结合重氮化反应方法制得磺化石墨烯(sGNS)^[27,28],其反应过程分4步进行:(1)将 0.5 g GO 加入到 100 mL 去离子水中,pH 调整到 10 左右,磁力搅拌 72 h,经低速离心去除沉淀,获得 GO 胶体溶液;(2)加入 1.5 g 硼氢化钠在 80℃下搅拌反应 1 h,去除 GO 中大部分含氧基团;(3)将上述部分还原的 GO 与对氨基苯磺酸重氮盐混合在冰水浴中反应 2.5 h,控制部分还原的 GO 与对氨基苯磺酸重氮盐的质量比为 1/1.5,将磺酸基团引入到 GO 表面;(4)将上述磺

化产物与 1.75 g 水合肼(80%)在 98℃下反应 12 h,以去除残余的含氧基团,经去离子水洗涤至中性,干燥后得到磺化石墨烯(sGNS).

1.3 磺化石墨烯负载聚苯胺复合材料的合成

称取 3 份 651 mg 苯胺单体,分别溶解在 100 mL 氯仿中,再称取 50 mg sGNS 分散在 100 mL 1 mol/L 高氯酸中,分别以三氯化铁(FeCl₃),高锰酸钾(KMnO₄),过硫酸铵(APS)为氧化剂,按照苯胺单体与 3 种氧化剂的摩尔比分别为 1/1,3/1 和 2/1 将不同氧化剂加入上述高氯酸中搅拌溶解,并将高氯酸与氯仿分别放入冰水浴中冷却,然后将高氯酸延杯壁缓缓滴入氯仿中,在 0℃下静置反应 24 h.产物经过滤,洗涤,干燥后得到磺化石墨烯负载聚苯胺复合材料(sGNS/PANI).所得产物的合成条件和化学组成见表 1.

1.4 电极材料的制备与超级电容器的组装

工作电极的制备过程如下:将复合材料,导电炭黑和黏结剂(5% PTFE 乳液)按照质量比为 85:10:5 混合,研磨成黏稠的浆料,在对辊机上反复碾压成薄片,再裁成直径为 6 mm 左右的圆片,并在 10 MPa 的压力下,将其压在钛网上,其中工作电极中复合材料的质量为 3~4 mg,将其置于真空烘箱,在 150℃环境下真空干燥 3 h,并用 1 mol/L H₂SO₄溶液进行真空浸泡 24 h.将两片电极分别作正、负极,中间夹一层玻璃纤维作为隔膜,组装成为三明治式的模拟超级电容器.

Table 1 Synthesis conditions and chemical composition for sGNS/PANI composites with different oxidants

Samples	<i>c</i> _{ANI} ^a	Oxidant	<i>R</i> _{mol} ^b	Yield of PANI (%)	Content of PANI (%)	Content of sGNS (%)
sGNS/PANI-1	0.07	FeCl ₃	1/1	0.67	7.4	92.6.
sGNS/PANI-2	0.07	KMnO ₄	3/1	10.5	57.7	42.3
sGNS/PANI-3	0.07	APS	2/1	26.3	77.4	22.6

^a *c*_{ANI} is mole concentration of aniline; ^b *R*_{mol} is aniline/oxidant mole ratio.

1.5 测试与表征

场发射扫描电镜(FESEM)照片在日本 HITACHI S-4800 型仪器上完成.碳、氧和硫元素含量采用德国 Bruker AXS GmbH 公司 QUANTAX 400-30 型能谱仪测定.Zeta 电位通过英国 Malvem 公司 Zetasizer 3000HS 分析仪获得.FTIR 图谱采用美国 Nicolet 5700 红外光谱仪测得,KBr 压片.采用日本 Rigaku D/Max 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪测试 XRD 图谱.

循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试充放电实验采用 CHI 660D 电化学工作站在室温

下测定,采用三电极体系:工作电极为负载复合材料的钛网,铂片为对电极,银/氯化银电极(Ag/AgCl)为参比电极,电解液为 1 mol/L H₂SO₄溶液.循环伏安测试的电压扫描范围为 -0.2~0.8 V,扫描速率为 5 mV s⁻¹.EIS 实验的开路电压为 0.45 V,频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz,振幅为 5 mV.

将模拟超级电容器在 LAND CT2001A 充放电测试仪上进行充放电实验,充放电电压范围为 -0.2~0.7 V.

2 结果与讨论

2.1 磺化石墨烯的表征

图 1 给出了 sGNS 和 GO 的场发射扫描电镜 (FE-SEM) 照片和 EDS 能谱. 由图可见, sGNS 呈现卷曲状片层结构, 而 GO 则表现为褶皱状片层

结构. 由 EDS 分析结果显示, sGNS 中 C, O, S 的重量比为 77.1:19.5:3.4; 而 GO 中 C, O, S 的重量比为 59.8:39.4:0.8. 发现与 GO 相比, sGNS 中含氧基团明显减少, 而 S 含量却有所增加, 这意味着—SO₃H 引入到 sGNS 中.

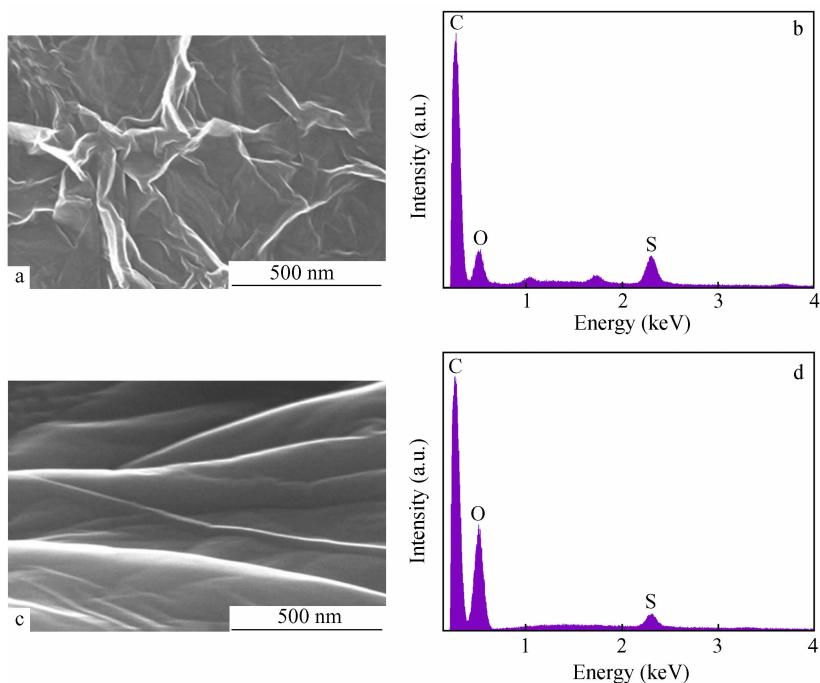


Fig. 1 FE-SEM images of (a) sGNS and (c) GO; EDS of (b) sGNS and (d) GO

图 2 为 GO 和 sGNS 的 FTIR 图谱. 从 sGNS 的红外图谱中发现, 位于 1720 cm⁻¹ 处 C=O 的特征峰与 1220 cm⁻¹ 处 C—O—C 的特征峰均明显减弱, 这说明 GO 经还原后, sGNS 的含氧基团消失了. 同时发现, sGNS 在 1033 和 1003 cm⁻¹ 处出现了特征吸收峰, 分别对应 S=O 的对称和非对称伸缩振动, 这进一步证实了通过重氮化反应后, —SO₃H 基团已被引入到 sGNS 的表面. 经测试 GO 和 sGNS 胶体溶液的 zeta 电位分别为 -35.4 和 -14.2 mV, 说明两者表面均带负电, 这分别归因于 —COOH 和 —SO₃H 基团的存在.

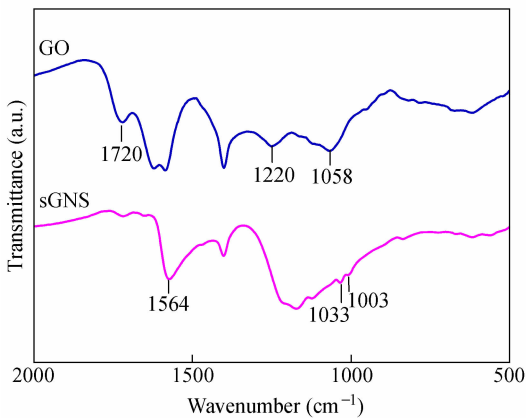


Fig. 2 FTIR spectra of GO and sGNS

2.2 磺化石墨烯负载聚苯胺复合材料的形貌结构

表 1 结果显示, 采用三氯化铁, 高锰酸钾和过硫酸铵作为氧化剂制得复合材料中聚苯胺的产率分别为 0.67%, 10.5% 和 26.3%. 这主要取决于 3 种氧化剂的还原电位不同, 据文献报道^[29], 三氯化铁, 高锰酸钾和过硫酸铵的还原电位分别为 0.77、1.51 和 2.05 V, 氧化剂的还原电位越高, 越

容易使苯胺发生氧化聚合反应, 导致其产率也较高.

图 3 显示了不同氧化剂制得 sGNS/PANI 复合材料的 FE-SEM 照片, 可以看出, 使用 FeCl₃ 作氧化剂时, 复合材料的形貌与纯 sGNS 类似 (图 1 (a) 和图 3 (a)), 这是由于 PANI 的产率很低, 在

sGNS 表面形成较薄的包覆层. KMnO_4 作为氧化剂得到的复合材料,其 PANI 以原始直径约为 50 ~ 80 nm 的颗粒无规堆积在 sGNS 表面,并且出现团聚现象(图 3(b)). 当采用 APS 为氧化剂时,在 sGNS 表面垂直生长了有序 PANI 纳米短棒阵列,纳米短棒的直径约为 20 nm(图 3(c)). TEM 照片出现了均匀分布的直径为 10 ~ 20 nm 小黑点,也表明了 PANI 纳米阵列的形成(图 3(d)). 为了进

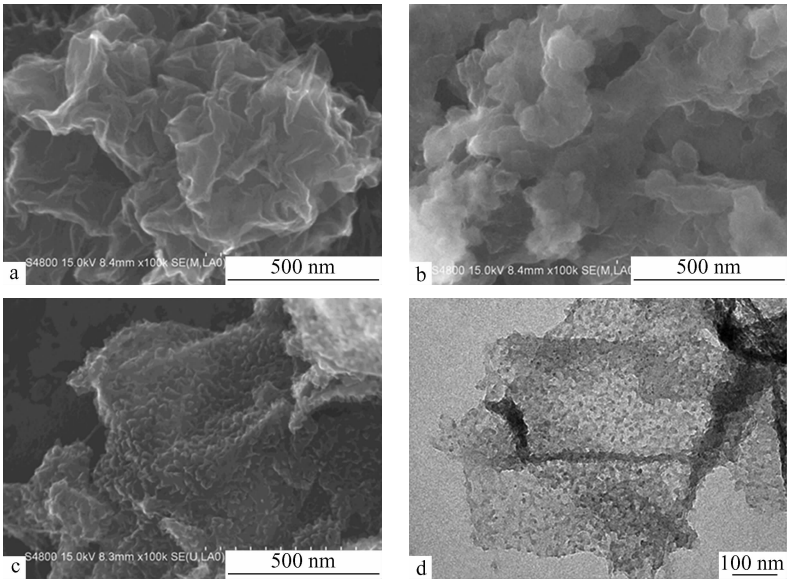


Fig. 3 FE-SEM images of sGNS/PANI composites with (a) FeCl_3 , (b) KMnO_4 and (c) APS; (d) TEM image of sGNS/PANI composite with APS

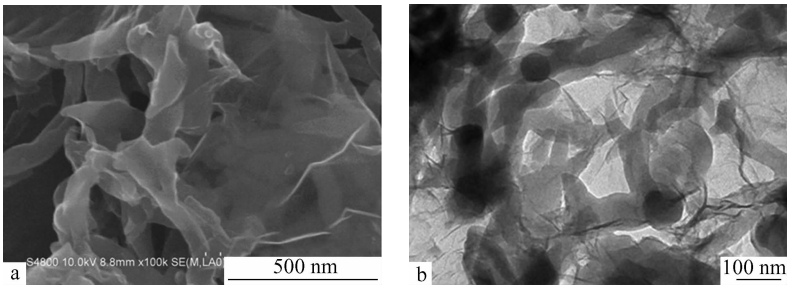


Fig. 4 FE-SEM image (a) and TEM image (b) of sGNS/PANI composite with APS

图 5 给出了不同氧化剂制得 sGNS/PANI 复合材料的红外光谱图. 可见,所有复合材料的主要特征谱带比较相近,其中 1570 和 1490 cm^{-1} 附近谱带分别对应于 PANI 的醌式结构和苯式结构的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动,1290、1120 和 800 cm^{-1} 附近谱带分别归属 PANI 的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动、苯环的面内和面外弯曲振动. 然而 3 种复合材料在 1570 和 1490 cm^{-1} 附近的谱带强度发生了明显变化. 以 FeCl_3 为氧化剂时复合材料的 I_{1570}/I_{1490} 的比值最大(1.16),而以 KMnO_4 为氧化剂的 I_{1570}/I_{1490} 强度

一步证实所得产物是复合材料而不是简单的共混材料,我们以 APS 制得的产物为例加以讨论. 图 4 给出了与复合材料相同组成比的 sGNS/PANI 混合材料的 FE-SEM 和 TEM 照片. 可以看出,复合材料呈现出单独的 PANI 纳米棒和石墨烯片层的共存结构,与所制得 sGNS/PANI 产物的形貌完全不同(图 3(c), 3(d)),表明所得产物是复合材料.

比最小(0.74),这是由于 FeCl_3 为氧化剂时,PANI 的产率很小,生成的 PANI 能较完全地包覆在 sGNS 表面,并与 sGNS 表面间产生强的 $\pi-\pi$ 电子作用,使得 PANI 醌式结构 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动的吸收谱带强度增加;使用 KMnO_4 为氧化剂时,PANI 以团聚态颗粒无规堆积在 sGNS 表面,与 sGNS 表面的 π 电子作用相对较弱;而采用 APS 作为氧化剂时,复合材料 PANI 的含量虽较多,但以纳米棒阵列结构垂直生长在 sGNS 表面,使得 sGNS 与 PANI 之间的 $\pi-\pi$ 电子作用也较强,因此 I_{1570}/I_{1490}

的比值居中. 研究还发现, 与 FeCl_3 和 KMnO_4 相比, APS 作为氧化剂制得的复合材料中 1570 和 1490 cm^{-1} 附近的吸收谱带发生了红移, 这是由于 APS 的氧化性较强 (还原电位较高), 更利于形成共轭程度高的 PANI.

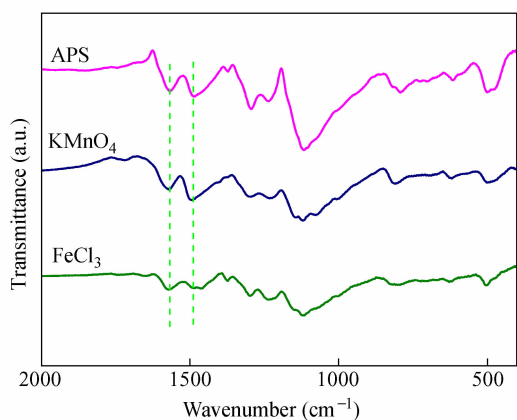


Fig. 5 FTIR spectra of sGNS/PANI composites with different oxidants

图 6 为不同氧化剂制得的 sGNS/PANI 复合材料的 X-射线衍射图谱. 可以看出, APS 作为氧化剂时, 复合材料在 $2\theta = 19.5^\circ$ 和 25.1° 处出现较强的衍射峰, 分别为周期性平行和周期性垂直于 PANI 链的衍射峰^[30], 表明 PANI 的结晶性较好, 这主要由于该复合材料中 PANI 以有序纳米棒阵列结构存在. KMnO_4 为氧化剂时, 复合材料在 20° 出现一个宽的弥散峰, 表明 PANI 以无定型结构存在, 这是由 PANI 的无规堆积团聚态颗粒结构决定的. 氧化剂为 FeCl_3 时, $2\theta = 24^\circ$ 附近出现的宽弥散峰和 43° 处小的衍射峰与 sGNS 有关. 这是由于该复合材料中 PANI 含量较小的缘故.

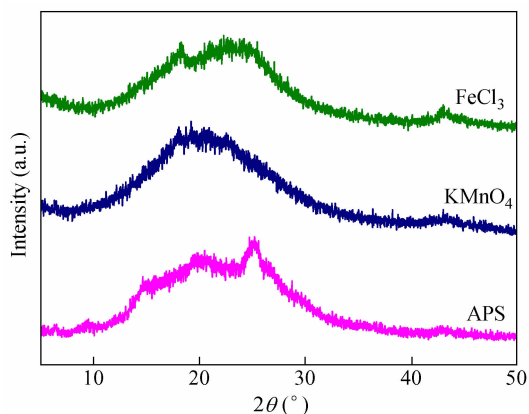


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of sGNS/PANI composites with different oxidants

2.3 磺化石墨烯负载聚苯胺复合材料的电化学性能

为了评价复合材料的电化学性能, 我们进行了循环伏安 (CVs)、交流阻抗 (EIS) 和恒流充放电实验分析. 图 7 显示了不同氧化制得的 sGNS/PANI 复合材料在 $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中扫描速率为 5 mV s^{-1} 时的循环伏安曲线. 由图可知, 3 种复合材料均呈现两对典型的氧化还原峰, 分别归属于 PANI 全还原态/翠绿亚胺盐和翠绿亚胺盐/全氧化态的转变, 表明复合材料均显示出良好的法拉第赝电容特性. 同时发现, 不同氧化剂制得复合材料的氧化还原峰的位置和强度有所不同, APS 为氧化剂时, 氧化还原峰强度最大, 且氧化还原峰位于高电位处; 而以 FeCl_3 为氧化剂时, 峰强度相对较弱, 并且氧化还原峰位置也处于低电位. 这是由于 APS 的氧化性最强而 FeCl_3 氧化性最弱的缘故, 红外分析结果也证实了这一点.

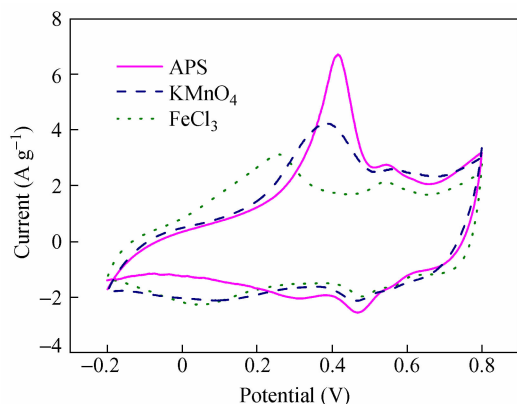


Fig. 7 CV curves of sGNS/PANI composites with different oxidants in $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ at a scan rate of 5 mV/s

图 8 为不同氧化剂制得的 sGNS/PANI 复合材料的交流阻抗谱. 可以看出, 3 种复合材料的 Nyquist 曲线形状类似, 均由两部分构成: 高频区域的半圆弧和低频区域的斜线. 半圆直径代表电荷传输过程引起的阻抗 (R_{ct}), 而斜线则表明电解液在电极材料中扩散的 Warburg 阻抗. 进一步研究发现, 以 APS 为氧化剂时复合材料的半圆直径最小, R_{ct} 为 $1.21\ \Omega$, 这说明复合材料的内阻较小. 这归因于复合材料的有序阵列结构, 电解液更容易进出电极材料内部, 加之 sGNS 良好的导电性, 使得电荷能够在复合材料中快速传输. 以 FeCl_3 为氧化剂合成的复合材料半圆直径略有增大, R_{ct} 为 $1.71\ \Omega$. 这是由于 FeCl_3 作为氧化剂时, PANI 产率虽很低, 但生成的 PANI 共轭程度较低, 导电性较

差,且主要以包覆层的形式存在于 sGNS 表面,不利于电荷传输或离子扩散,因此内阻有所增大.以 KMnO_4 为氧化剂合成的复合材料的半圆直径最大, R_{ct} 为 $2.52\ \Omega$,这是因为 PANI 以无规堆积的团聚态颗粒形式存在,使得电解质离子的进出受阻,致使电解液扩散阻抗增大.

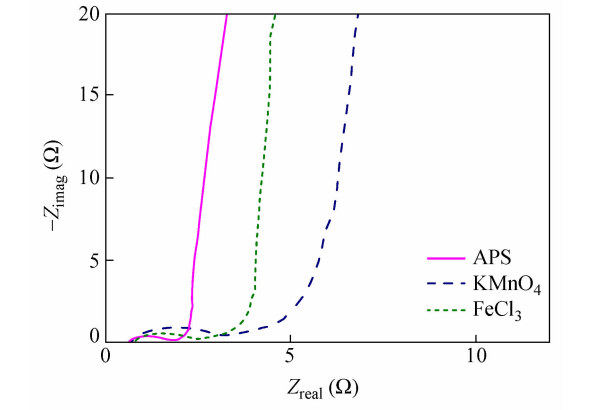


Fig. 8 Nyquist plots of sGNS/PANI composites with different oxidants in the frequency range of $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz

图 9 给出了不同氧化剂制得的 sGNS/PANI 复合材料在 $1\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, $0.2\ \text{A g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线和比电容随电流密度的变化关系曲线.由图 9(a)可知,复合材料的充放电曲线具有良好对称性,说明充放电过程的可逆程度很高. FeCl_3 为氧化剂的图形更接近三角形,且比电容为 $228.5\ \text{F g}^{-1}$; KMnO_4 为氧化剂的图形略有弯曲,比电容为 $419.6\ \text{F g}^{-1}$; APS 为氧化剂的图形显示出较大程度的弯曲,比电容高达 $497.3\ \text{F g}^{-1}$,这高于 Hao 等所报道有关磺化石墨烯/聚苯胺复合物的比电容 ($356\ \text{F g}^{-1}$)^[31].其原因如下: FeCl_3 为氧化剂合成的复合材料中 PANI 含量较少,其图形更接近 sGNS 所具有的双层电容特性,放电时间较短;而 APS 为氧化剂合成的复合材料中 PANI 产率最高,且呈现规整的阵列结构,从而显示出优异的赝电容特性,放电时间最长.

从图 9(b) 中发现,随着电流密度从 $0.2\ \text{A g}^{-1}$ 增大到 $10\ \text{A g}^{-1}$,以 APS 为氧化剂合成的复合材料的比电容保持率最大 (67.6%), FeCl_3 次之 (61.9%), KMnO_4 的比电容保持率最小 (53%).这是因为 FeCl_3 为氧化剂合成的复合材料中 PANI 含量较少,且主要沉积在 sGNS 表面,有利于电荷的传输; APS 为氧化剂合成的复合材料中 PANI 含量虽然较大但呈现有序纳米棒阵列结构,也便于电解液的进出和电荷的转移传输; KMnO_4 为氧

化剂合成的复合材料中大量的 PANI 以团聚态颗粒无规堆积在 sGNS 表面,不利于电解质离子的嵌入/脱出,导致大电流密度情况下比电容下降幅度增大,倍率特性较差.

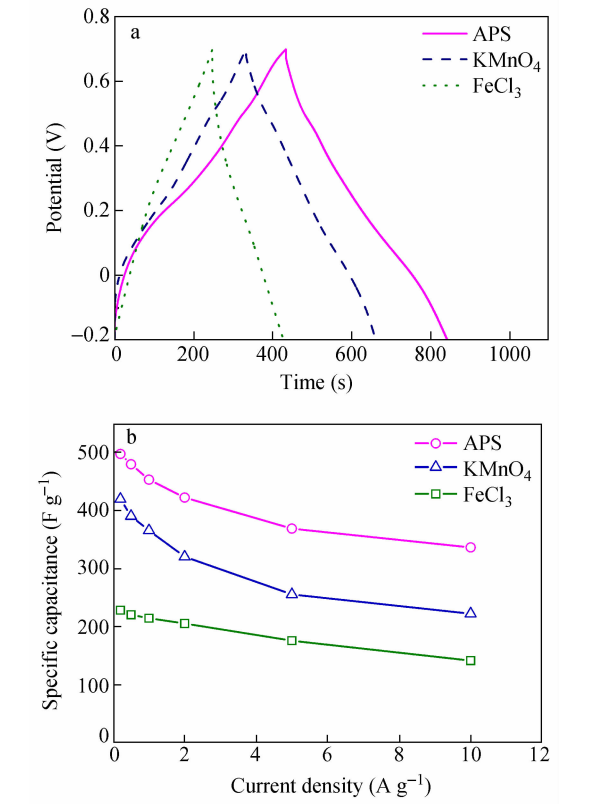


Fig. 9 (a) Galvanostatic charge-discharge curves in $1\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ at a current density of $0.2\ \text{A/g}$; (b) Specific capacitance versus current density of sGNS/PANI composites with different oxidants

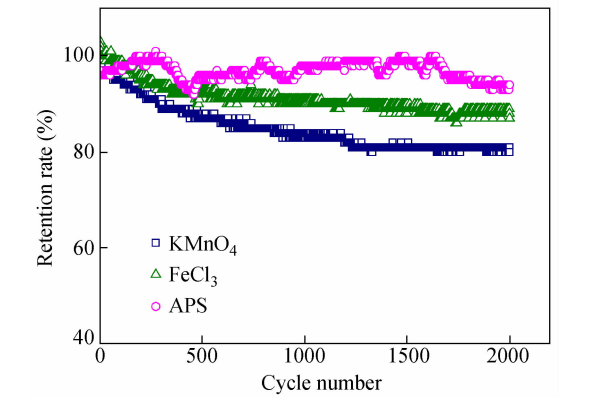


Fig. 10 Cycling stability of supercapacitors based on sGNS/PANI composites with different oxidants at a current density of $1\ \text{A/g}$

图 10 为不同氧化剂制得的 sGNS/PANI 复合材料在 $1\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中电压扫描范围为

-0.2 ~ 0.7 V 和 1 A g^{-1} 电流密度下的充放电循环稳定性曲线. 可以看到, 以 KMnO_4 , FeCl_3 和 APS 为氧化剂制得的复合材料经过 2000 次充放电循环后, 其比电容保持率分别为 80.1%, 87.4% 和 94.3%. 其原因可解释为以 KMnO_4 为氧化剂合成的复合材料, 聚苯胺以团聚态颗粒形式无规堆积在 sGNS 表面, 不利于掺杂离子进出材料内部, 并在充放电过程中对 PANI 的结构造成破坏, 同时由于氧化程度不高, 会有苯胺齐聚物形成, 从而导致循环稳定性较差. 以 FeCl_3 为氧化剂合成的复合材料中, 由于 FeCl_3 较弱的氧化能力, 会使 PANI 以低聚物形式存在, 在长时间充放电过程中, 苯胺齐聚物可能会发生溶解, 也导致循环稳定性的下降, 但由于复合材料中 PANI 含量较少, sGNS 的比例较高, 因此比电容的下降幅度要小于 KMnO_4 为氧化剂合成的复合材料. 当选择氧化性强的 APS 为氧化剂, 苯胺齐聚物很少, 并且呈现有序的

阵列结构, 使得掺杂离子容易进出到材料内部, 且 PANI 为纳米尺度, 充放电过程对其结构的破坏程度很小, 再者 sGNS 基板对其表面的 PANI 阵列也起到固定作用, 因此该复合材料循环稳定性最好.

3 结论

以易分散的磺化石墨烯为基板材料, 分别采用过硫酸铵、高锰酸钾和三氯化铁为氧化剂, 通过界面聚合法制备出一系列磺化石墨烯负载聚苯胺 (sGNS/PANI) 复合材料. 研究发现, 采用 3 种氧化剂所制得的复合材料在化学组成、显微结构和电化学性能方面有着显著差别; 过硫酸铵具有高的还原电位 (2.05 V), 所制得的复合材料中 PANI 的含量不仅最高, 还形成有序 PANI 纳米短棒阵列结构, 从而赋予更高的比电容、良好的倍率特性和优异的循环性能, 该复合材料有望用作高储能密度超级电容器的电极材料.

REFERENCES

- 1 Novak P, Muller K, Santhanam K S V, Hass O. Chem Rev, 1997, 97(1): 207 ~ 282
- 2 Xiao M M, Tong B, Zhao W, Shi J B, Pan Y X, Shen J B, Zhi J G, Dong Y P. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(3): 331 ~ 336
- 3 Fan L Z, Hu Y S, Maier J, Adelhelm P, Smarsly B, Antonietti M. Adv Funct Mater, 2007, 17(16): 3083 ~ 3087
- 4 Kuila B K, Nandan B, Bohme M, Janke A, Stamm M. Chem Commun, 2009, (38): 5749 ~ 5751
- 5 Sun Minqiang (孙敏强), Zhu Zhongze (朱忠泽), Li Xingwei (李星玮), Wang Gengchao (王庚超). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (6): 639 ~ 644
- 6 Yang Hongsheng (杨红生), Zhou Xiao (周啸), Zhang Qingwu (张庆武). Acta Phys-Chim Sin (物理化学学报), 2005, 21(4): 414 ~ 418
- 7 Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K, Lota K, Béguin F. J Power Sources, 2006, 153(2): 413 ~ 418
- 8 Zhou Y, Qin Z Y, Li L, Zhang Y, Wei Y L, Wang L F, Zhu M F. Electrochim Acta 2010, 55(12): 3904 ~ 3908
- 9 Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, An, J H, Ruoff R S. Nano Lett, 2008, 8(10): 3498 ~ 3502
- 10 Wang Y, Shi Z Q, Huang Y, Ma Y F, Wang C Y, Chen M M, Chen Y S. J Phys Chem C, 2009, 113(30): 13103 ~ 13107
- 11 Fan Z J, Yan J, Zhi L J, Zhang Q, Wei T, Feng J, Zhang M L, Qian W Z, Wei F. Adv Mater, 2010, 22(33): 3723 ~ 3728
- 12 Wang D W, Li F, Zhao J P, Ren W C, Chen Z G, Tan J, Wu Z S, Gentle I, Lu G Q, Cheng H M. ACS Nano, 2009, 3(7): 1745 ~ 1752
- 13 Biswas S, Drzal L T. Chem Mater, 2010, 22(20): 5667 ~ 5671
- 14 Yan J, Wei T, Shao B, Fan Z, Qian W, Zhang M, Wei F. Carbon, 2010, 48(2): 487 ~ 493
- 15 Zhang K, Zhang L L, Zhao X S, Wu J S. Chem Mater, 2010, 22(4): 1392 ~ 1401
- 16 Mishra A K, Ramaprabhu S. J Phys Chem C, 2011, 115(29): 14006 ~ 14013
- 17 Gómez H, Ram M K, Alvi F, Villalba P, Stefanakos E, Kumar A. J Power Sources, 2011, 196(8): 4102 ~ 4108
- 18 Mao L, Zhang K, Sze H, Chan O, Wu J S. J Mater Chem, 2012, 22(1): 80 ~ 85
- 19 Wang H L, Hao Q L, Yang X J, Lu L D, Wang X. Nanoscale, 2010, 2(10): 2164 ~ 2170
- 20 Liu S, Liu X H, Li Z P, Yang S R, Wang J Q. New J Chem, 2011, 35(2): 369 ~ 374
- 21 Wu Q, Xu Y X, Yao Z Y, Liu A R, Shi G Q. ACS Nano, 2010, 4(4): 1963 ~ 1970
- 22 Lu Xiangjun (卢向军), Dou Hui (窦辉), Yang Sudong (杨苏东), Hao Liang (郝亮), Zhang Fang (张方), Zhang Xiaogang (张校刚). Acta Phys-Chim Sin (物理化学学报), 2011, 27(10): 2333 ~ 2339
- 23 Liu S, Liu X H, Li Z P, Yang S R, Wang J Q. New J Chem, 2011, 35(2): 369 ~ 374
- 24 Huang J X, Kaner R B. J Am Chem Soc, 2004, 126(3): 851 ~ 855
- 25 Guan H, Fan L Z, Zhang H C, Qu X H. Electrochim Acta, 2010, 56(2): 964 ~ 968
- 26 Hummers W S, Offeman R E. J Am Chem Soc, 1958, 80(6): 1339 ~ 1339

27 Si Y, Samulski E T. Nano Lett, 2008, 8(6):1679 ~ 1682
28 Jin L F, Wang G C, Li X W, Li L B. J Appl Electrochem, 2011, 41(4):377 ~ 382
29 Li X G, Li H, Huang M R. Chem Eur J, 2007, 13(31):8884 ~ 8896
30 Li X G, Lu Q F, Huang M R. Chem Eur J, 2006, 12(5):1349 ~ 1359
31 Hao Q L, Wang H L, Yang X J, Lu L D, Wang X. Nano Res, 2011, 4(4):323 ~ 333

EFFECT OF OXIDANTS ON STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL
PERFORMANCE OF SULFONATED GRAPHENE SUPPORTED
POLYANILINE COMPOSITES

Biao Ma, Xiao Zhou, Min-qiang Sun, Geng-chao Wang

(School of Materials Sci. & Eng., Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education Shanghai Key
Laboratory of Advanced Polymeric Materials, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract The sulfonated graphene supported polyaniline composites (sGNS/PANI) with different hierarchical structures were synthesized successfully *via* an interfacial polymerization method using sGNS as the substrate, and the influence of oxidant type on chemical composition, morphological structure and supercapacitive performance of the composites was investigated systematically. The results showed when ammonium persulfate (APS) was used as the oxidant the PANI had the highest yield and degree of oxidation. The hierarchical composite of sGNS-supported vertically aligned PANI nanorod arrays was formed, and the PANI nanorod arrays possessed higher degree of conjugation and crystallinity, thus the composite exhibited high specific capacitance (497 F g^{-1}), excellent rate capability and cycling stability (5.7% capacitance loss after 2000 cycles). As oxidant was FeCl_3 , the PANI had a very low productivity, and the PANI was coated onto the surface of sGNS and formed a thin film. And the composite possessed the lowest specific capacitance (228.5 F g^{-1}), but charge-discharge cycle performance was rather good (87.4% retention rate of capacitance after 2000 cycles). When KMnO_4 was used, the PANI with agglomerated particles randomly accumulated on the surface of sGNS, and the PANI displayed amorphous structure. The composite showed a relatively high specific capacitance of 419.6 F g^{-1} , but the rate capability and cycling stability (19.9% capacitance loss after 2000 cycles) were poor.

Keywords Polyaniline, Sulfonated graphene, Interfacial polymerization, Supercapacitors