

· 综述 ·

石墨烯/导电聚合物复合材料在超级电容器 电极材料方面的研究进展*

沈 宸 陆 云**

(南京大学化学化工学院高分子科学与工程系配位化学国家重点实验室
高性能高分子材料与技术教育部重点实验室 南京 210093)

摘 要 从方法学上总结了目前石墨烯/导电聚合物复合材料的制备途径,重点介绍了其在能源领域作为超级电容器电极材料的应用,并归纳了其在传感器材料、燃料电池、太阳能电池、电致变色器件及锂离子电池等方面的研究进展.

关键词 石墨烯/导电聚合物复合材料,制备方法,功能,性能,应用

石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成的具有二维蜂窝状晶格结构的碳材料,其中碳原子以六元环形式周期性排列于石墨烯平面内,每个碳原子均以 sp^2 形式杂化,具有 120° 的键角,赋予石墨烯极高的力学性能.同时,每个碳原子贡献 p 轨道上剩余的一个电子形成大 π 键, π 电子可以自由移动,赋予石墨烯良好的导电性.正是因为具有这样特殊的结构,石墨烯同时还被赋予优良的导热性能和良好的透光性^[1].从 2004 年英国曼彻斯特大学两位科学家 Andre 和 Konstantin 通过剥离石墨片得到石墨烯,到 2010 年这两位科学家因此而共同分享该年的诺贝尔物理学奖,再到如今的短短十年间,石墨烯的制备已在实验上发展了多种方法如微机械剥离法、化学气相沉积法、氧化还原法和外延生长法等等^[2~16],其电学和力学性能等也已在理论上得到了进一步的证实^[17~22].近年来,石墨烯的应用研究和实用化探索在超高速计算机芯片、纳米(磁)传感器、储能材料、磁材料、透明电极、液晶显示材料和有机光伏电池等领域的进展,已经充分展示出了石墨烯作为一类新型的功能材料在高科技领域中的诱人前景,以及对当前和未来科学技术的变革所产生的重大影响^[23~27].

导电聚合物是由具有延伸的共轭 π 键的高分子主链经化学或电化学掺杂而显示半导体甚至

导体性质的聚合物,也是一类拥有诺贝尔奖光环的明星材料.1977 年,经碘掺杂的聚乙炔具有金属特性^[28]的新发现宣告了有机导电聚合物的诞生,进而引发了有机固体电子功能材料的研究热潮,美国化学家 MacDiarmid、物理学家 Heeger 以及日本科学家 Shirakawa 作为导电聚合物的发现者也因此共同分享了 2000 年的诺贝尔化学奖.导电聚合物的导电性能可通过可逆的掺杂-去掺杂(氧化-还原过程)的转换而实现从导电态到绝缘态的性质切换,并能根据使用的需要在导体、半导体和绝缘体之间进行调节.除了其特殊的化学组成与结构以及独特的掺杂/脱掺杂行为赋予了其丰富的物理化学性能外^[29~32],导电聚合物还具有密度小、质量轻和可加工性等一系列优点,由此使其在金属防腐、电磁屏蔽、能源存储和信号传递等高科技领域的应用方面具有广泛而巨大的应用潜力^[33~40].

对石墨烯与导电聚合物这 2 种都具备离域大 π 共轭体系的材料进行复合,一方面可以实现这两种功能材料的性能互补,利用石墨烯与导电聚合物间的电子传递实现材料性能的进一步增强与拓展;另一方面,也可以克服石墨烯纳米片的微小尺寸对材料的加工与应用带来的不便,同时避免石墨烯纳米片之间因为相互之间紧密堆叠而失去

* 石墨烯/高分子复合材料专辑;2014-06-16 收稿,2014-07-03 修稿;国家自然科学基金(基金号 21174059, 21374046)、长江学者和创新团队发展计划和南京大学测试基金资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: yunlu@nju.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14225

单层石墨烯的优良特性. 然而, 导电聚合物常常不溶不熔, 给制备导电聚合物与石墨烯复合材料带来了一定的难度. 因此, 如何进行石墨烯/导电聚合物复合材料结构的设计、表面/界面性质的调控、复合机理的阐述以及复合材料的可控放大制备及其功能化等一直是颇具挑战性的研究课题

[41~45]. 本文从方法学上总结归纳了石墨烯/导电聚合物复合材料的多种制备途径^[46~50] (如图 1 所示). 由于导电聚合物具有出色的赝电容性质, 其复合材料多用于制备电容器电极材料, 因此, 本文同时对其应用于电容器电极材料方面的工作进行了重点介绍.

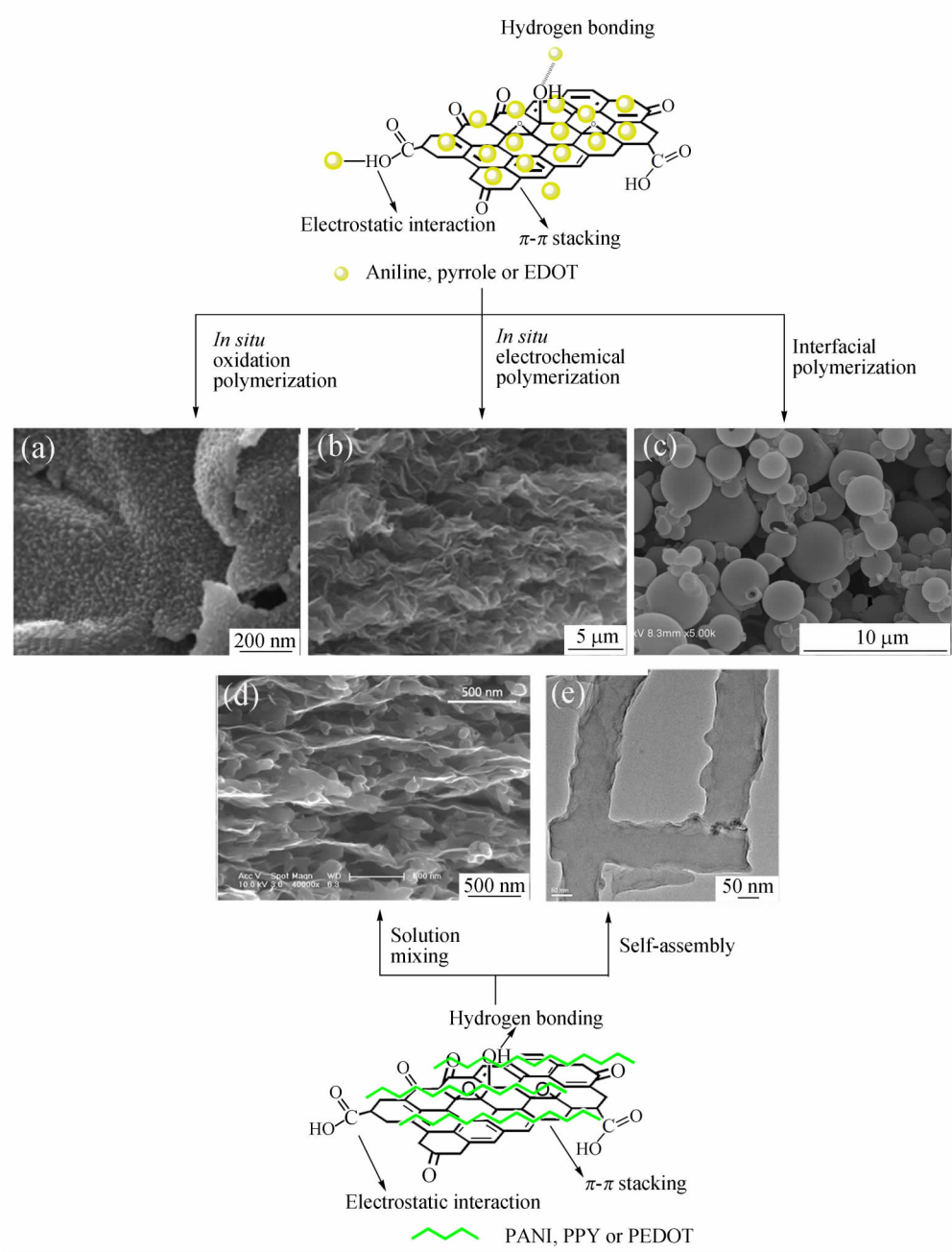


Fig. 1 Overview of preparation methods for graphene/conducting polymer nanocomposites: (a) *in situ* oxidant polymerization, (b) *in situ* electrochemical polymerization, (c) interfacial polymerization, (d) solution mixing and (e) self-assembly method ((a) Reprinted from Ref. [46]; Copyright (2014), with permission from Elsevier; (b) Reprinted with permission from Ref. [47]; Copyright (2009) American Chemical Society; (c) Reprinted from Ref. [48]; Copyright (2014), with permission from Elsevier; (d) Reprinted with permission from Ref. [49]; Copyright (2010) American Chemical Society; (e) Reprinted from Ref. [50]; Copyright (2013), with permission from Elsevier)

1 石墨烯/导电聚合物复合材料的制备

1.1 溶液共混法

溶液共混法是制备石墨烯和导电聚合物复合物最简单的方法,它要求石墨烯材料和导电聚合物能够稳定分散在常用溶剂中. 由于氧化石墨烯(GO)能够稳定分散在水、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,因此常被用作石墨烯/导电聚合物复合材料的前驱体系. 制备方法是將一定量的导电聚合物混合于 GO 分散液中,然后利用化学或者热还原的方法将混合物中的 GO 还原成石墨烯,最后除去溶剂就得到石墨烯/导电聚合物复合物. 目前只有很少的工作利用共混的方式来制备石墨烯和导电聚合物的复合物^[49, 51~56]. Shi 课题组通过将表

面羧基修饰的石墨烯和聚苯胺纳米纤维共混,利用真空过滤的方式得到复合物薄膜^[49]. 该复合物薄膜表现出了规整的“三明治”层状结构,聚苯胺纳米纤维均匀地填充于石墨烯层间(如图 2 所示). 聚苯胺纤维与石墨烯片的静电相互作用,在降低了界面排斥效应的同时增强了两者的相互作用,使得到的复合物薄膜表现出一定的力学强度和柔韧性,可以加工成所需的形状,同时其具有较高的电导率(5.5 S/cm)和出色的超级电容器性质(210 F/g). 但是,溶液共混法也有其不足之处,主要表现为在制备过程中,由于石墨烯与导电聚合物之间没有很强的相互作用,两种组分很容易各自发生聚集而形成溶胶,无法形成两者的复合物. 这种情况在复合体系浓度较大时体现得尤为明显.

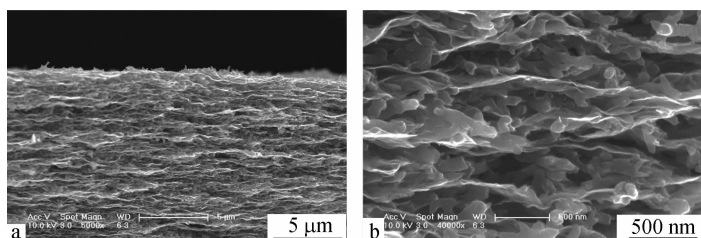


Fig. 2 Cross-section SEM images of graphene/polyaniline (a, b) films prepared by solution mixing methods (Reprinted with permission from Ref. [49]; Copyright (2010) American Chemical Society)

1.2 原位聚合法

原位聚合法是指将导电聚合物单体先均匀分散到含有石墨烯材料的体系中进而引发单体聚合的方法. 由于静电吸引、 π - π 堆积、氢键或者共价键等相互作用,导电聚合物单体会吸附或者共价修饰在石墨烯片层表面,然后被氧化剂引发聚合进而生长在石墨烯表面,从而避免了单体在溶液而发生聚合. 原位聚合法制备导电聚合物/石墨烯复合物的关键在于控制聚合反应条件,例如反应温度、氧化剂与单体的比例和石墨烯与单体的比例等等. 近年来采用这种方法制备导电聚合物/石墨烯复合材料已经有较多的研究^[57~77].

一般地,原位聚合法先制备导电聚合物与改性石墨烯的复合物,再通过还原改性石墨烯得到导电聚合物/石墨烯复合材料. 这种方法的好处在于能够尽量避免石墨烯直接参与原位聚合时会在体系中发生自聚集的情况. Wu 研究组首先报道,在酸性条件下,苯胺单体会吸附在氧化石墨烯表面并原位聚合生成聚苯胺纳米纤维,然后经过肼

还原可得到石墨烯/聚苯胺复合物^[63]. 所得到的材料的比电容值在 0.1 A/g 充电电流下达到 480 F/g,是一种较为理想的超级电容器电极材料. Lin 课题组详细研究了通过控制反应条件,例如单体和氧化剂的浓度、石墨烯和单体的比例、反应时间和反应温度等等,制备得到例如纳米纤维、纳米管和纳米球等不同形貌的石墨烯/导电聚合物复合物^[75]. 除了利用单体与氧化石墨烯的非共价键相互作用外,Back 课题组利用乙酰化反应,将氧化石墨烯表面共价修饰上苯胺单体,然后再加入适量的单体和氧化剂成功制备得到石墨烯/聚苯胺复合物. 相对于吸附和静电吸引等非共价键相互作用,共价修饰石墨烯制备复合材料的好处在于能有效降低两种组分发生相分离的可能性和程度^[57].

由于石墨烯片层之间强烈的相互作用会使得石墨烯本身在制备复合材料过程中发生自聚集,所以如何制备具有良好分散性的改性石墨烯成为人们研究的热点课题,目前对此已有较多的研

究^[78~83]. 例如, Wu 研究组利用氢氧化四丁基铵和十二烷基苯磺酸钠修饰石墨烯片, 然后制备得到了石墨烯/聚苯胺纤维复合物^[78], 其用作电极材料所测得的比电容值达到了 526 F/g. Wang 研究组使用磺胺酸芳香重氮盐修饰氧化石墨烯片得到了能够在水中均匀分散的石墨烯分散液, 再利用原位聚合法在石墨烯表面均匀生长一层聚苯胺颗粒^[83]. 所得材料表现出较高的比电容值 (763 F/g), 并且经过 100 圈循环充放电之后电容保留率为 96%.

石墨烯/导电聚合物复合材料一般用作超级电容器电极材料, 通常需要材料本身具有较高的有效比表面积, 从而能够增强电解液与电极材料间的离子交换作用. 近年来人们在寻求制备具有高比表面积的石墨烯/导电聚合物的方法上做了许多有益的探索^[46, 57, 61, 62, 84, 85]. Xie 课题组利用表面改性的石墨烯, 制备了一种三明治结构的石墨烯/聚苯胺复合物, 其中在石墨烯片层两侧均生长有聚苯胺颗粒 (如图 3 所示). 在这种特殊结构中, 石墨烯片能够有效地起到电荷转移层的作用, 复合物的比表面积约 127 m²/g, 比纯聚苯胺 (36 m²/g) 提高了近 4 倍, 进而复合材料的比电容值 (442 F/g) 在相同电流下相比于纯聚苯胺 (226 F/g) 也得到了较大的提高^[46].

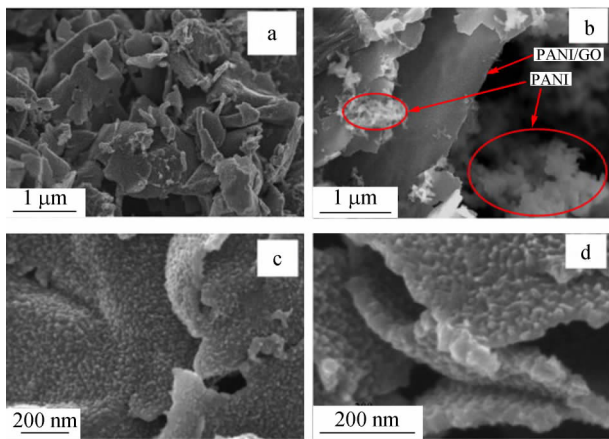


Fig. 3 SEM images: (a, c, d) covalently-grafted PANI/GO composites (aniline: GO (mass ratio) = 6:1), and (b) non-grafted PANI/GO composites (aniline: GO (mass ratio) = 6:1) (Reprinted from Ref. [46]; Copyright (2014), with permission from Elsevier)

超级电容器电极材料往往要求电极材料具有较高的电导率, 所以如何提高材料的导电性能同样至关重要. Wang 研究组首先以氧化石墨烯片作为基底, 在其表面复合生长上聚苯胺纳米纤维. 虽然氧化石墨烯电导率很差, 但由于聚苯胺骨架与

氧化石墨烯片的 π - π 相互作用使得复合材料电荷传导阻抗减小, 使制备得到的氧化石墨烯/聚苯胺复合物电导率达到 10 S/cm, 比纯聚苯胺的电导率 (2 S/cm) 还要高, 所得复合物的比电容值为 531 F/g^[86]. 为了进一步提高材料的电导率, Fan 研究组利用磺胺吡啶修饰的石墨烯代替氧化石墨烯制备石墨烯/聚苯胺的复合物. 由于磺酸基团的掺杂提高了复合材料的电导率 (25.6 S/cm), 同时磺酸基团作为电子传输桥梁增强了石墨烯与聚苯胺的相互作用, 提高了复合材料的电化学活性, 其比电容值提高到 1046 F/g^[87]. 另外, Li 研究组以高氯酸的水溶液代替纯水作为反应溶剂, 原位聚合制备得到聚苯胺/石墨烯复合物. 由于高氯酸对聚苯胺的掺杂作用以及聚苯胺与石墨烯之间的 π - π 相互作用, 使得复合材料的电导率比两种单独组分的电导率都要高. 同时, 因电子在充放电过程中能够快速有效地传输, 复合材料显示了高达 1130 F/g 的比电容值^[67].

1.3 电化学聚合法

上述利用原位聚合法制备得到的复合材料一般以粉末形式存在, 在作为电极材料使用时, 需要混合加入例如聚四氟乙烯类的粘接剂用来增加复合材料与电极的黏合性, 防止材料在充放电过程中从电极表面脱落, 但由此会在一定程度上降低材料的比电容值. 然而, 利用电化学聚合的方法不仅能够制备高力学强度的复合物薄膜, 而且可以通过调节电化学参数, 例如电势区间和电流密度以精确控制电化学聚合反应过程^[47, 88~99]. Wang 研究组采用通过真空抽滤得到的石墨烯薄膜作为电极, 在含有苯胺单体的水相体系中进行电化学聚合, 首次制备了能够自支撑的柔性石墨烯/聚苯胺复合薄膜 (如图 4 所示), 但由于石墨烯薄膜电极材料本身的比表面积不大, 导致材料的比电容值只有 233 F/g^[47]. Feng 研究组改进了实验方法, 采用玻碳电极在氧化石墨烯和苯胺单体的水分散液中进行电化学聚合, 制备得到聚苯胺/石墨烯的复合材料. 这样制备得到的复合物的比表面积得到很大的提高, 比电容值也提升到 640 F/g^[88]. 在形貌控制方面, 电化学聚合能利用电场的导向作用来制备具有特定取向的纳米结构. Cao 课题组通过电化学沉积的方法在还原石墨烯表面生长一层聚苯胺纳米棒阵列^[89]. 由于聚苯胺纳米棒是垂直生长在石墨烯片层的表面, 其本身能够承受一定的表面张力而不至于在充放电过程中发生自身

结构坍塌,且石墨烯片作为基底能够缓冲聚苯胺带来的形变从而避免材料本身从电极上脱离,所以这种特殊结构的复合材料在较大的电流(2.5 A/g)下仍有 970 F/g 的比电容值,且 1700 圈循环

充放电之后电容保留值也有 90%。虽然相比于原位聚合法,电化学聚合有很多优点例如反应可控和材料力学性能好等,但是由于电化学设备的局限性,在实际应用过程中复合材料不能大量制备。

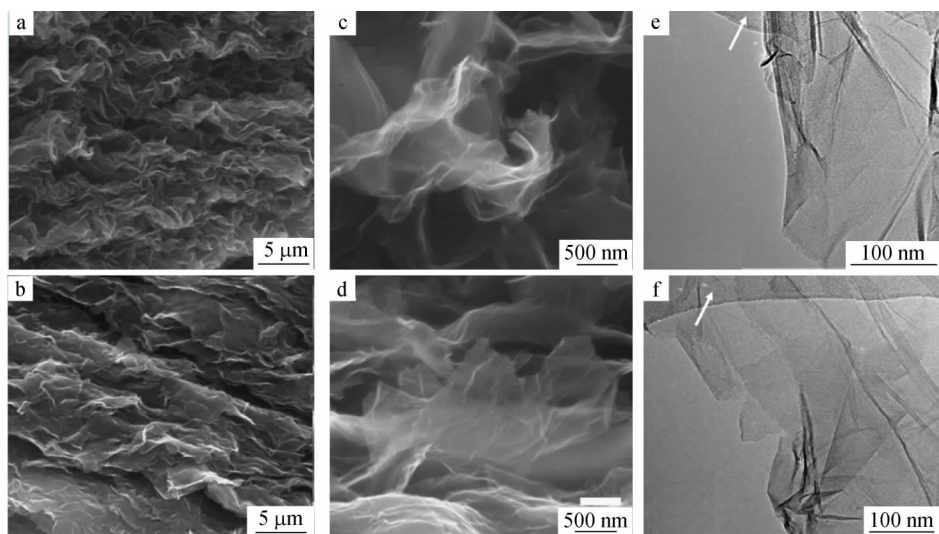


Fig. 4 SEM and TEM images of the Graphene-paper (a, c, e) and graphene/polyaniline composite paper (b, d, f); (a, b) Low-magnification SEM images, showing the stacked layer-by-layer structure; (c, d) High-magnification SEM images and (e, f) low-magnification TEM images, showing the morphology of graphene and graphene/PANI sheets. Arrows in panels (e) and (f) denoting the amorphous carbon film deposited on the copper grid (Reprinted with permission from Ref. [47]; Copyright (2009) American Chemical Society)

1.4 界面聚合法

界面聚合法也是一种能够有效制备石墨烯/导电聚合物复合材料的方法^[48, 100~103]。不同于原位聚合法,界面聚合反应通常发生在水相与有机相界面之间。一般聚合物单体先溶解在例如甲苯、氯仿或者苯等有机溶剂中,而氧化剂例如过硫酸铵等则溶解在酸性的水溶液中,同时石墨烯或者其衍生物分散在有机相或者水相中。然后混合 2 种溶液,氧化剂引发单体聚合从而得到石墨烯/导电聚合物复合材料。和电化学聚合法类似,通过界面聚合能够制备微纳米结构均一连续并且能够自支撑的透明均匀复合材料薄膜,而且所得的材料能被转移到任意材质的基底上,有利于后续处理和应用。界面聚合法制备导电聚合物/石墨烯复合物的关键同样在于控制聚合反应条件。Wang 研究组以碘化石墨烯为基质材料,通过界面聚合方法制备出不同分级结构的碘化石墨烯/聚苯胺复合材料,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聚苯胺的含量和氧化程度最高,其形貌呈现出石墨烯片

上垂直生长聚苯胺纳米短棒阵列结构。聚苯胺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 F/g),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%),是一种很有潜力的能量存储材料^[102]。笔者研究组以全氟磺酸聚合物 Nafion 对石墨烯进行修饰,使得石墨烯在保持了疏水性的同时又能有效分散在三氯甲烷溶剂中,而修饰引入的磺酸根使得苯胺单体能够较好地吸附在石墨烯表面(如图 5(a)所示)。在界面聚合过程中,随着聚苯胺在临近水相的一面生成,Nafion 修饰石墨烯/聚苯胺薄片的两面呈现出不同的亲疏水性,并在降低表面能的驱动下相互卷曲、拼接,最终形成了空心微球状的复合物(如图 5(b)所示)^[48]。进一步考察该空心微球的电化学性能发现其具有较高的比电容值,有望成为待选的超级电容器电极材料。

1.5 自组合法

近年来,自助装法也被广泛应用于石墨烯/导电聚合物复合材料的制备^[50, 104~111]。通常先制备具有一定形貌的导电聚合物材料,然后利用石墨烯材料与导电聚合物材料静电吸引(一般石墨烯

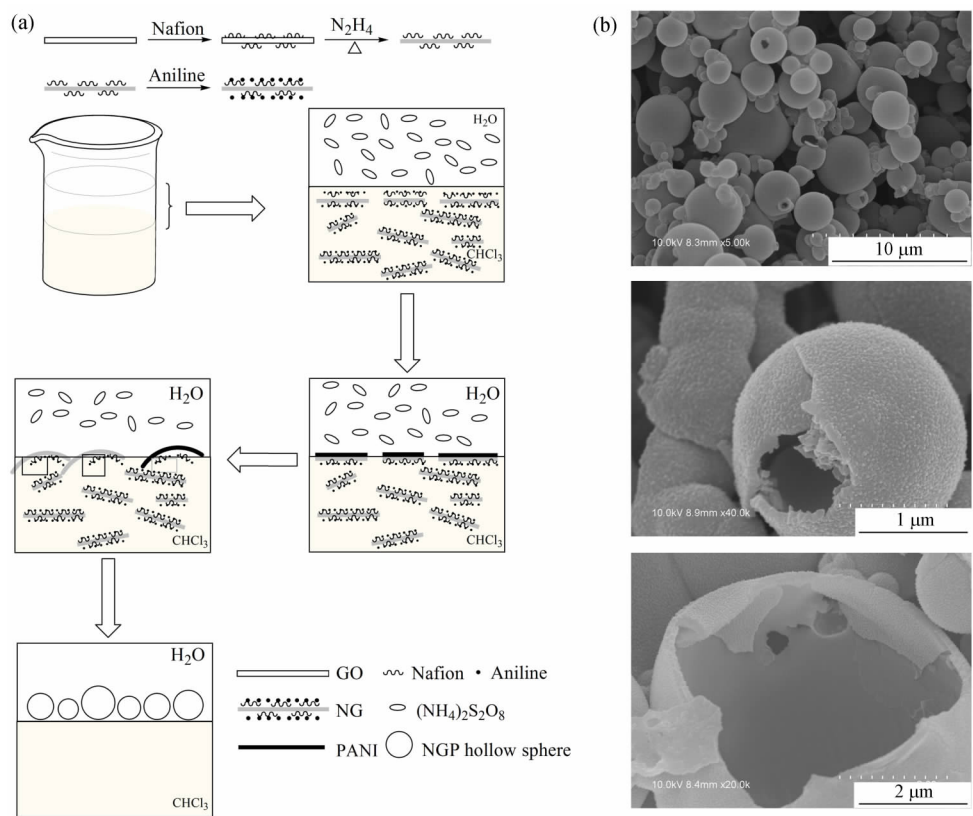


Fig. 5 (a) The scheme and (b) SEM images of graphene/PANI hollow nanospheres (Reprinted from Ref. [48]; Copyright (2014), with permission from Elsevier)

及其衍生物材料表面带负电、而导电聚合物材料表面带正电)和 π - π 堆积等相互作用,制备两者的复合物.利用这种方法制备的复合材料一般呈胶囊、三明治或者核壳结构.Wang 研究组利用自组装的方法,将带负电的氧化石墨烯包裹在带正电的聚苯胺纤维外层,然后利用水合肼还原氧化石墨烯,成功制备了石墨烯包裹聚苯胺纳米纤维的复合材料(如图 6 所示).这种复合纳米纤维能够抽滤成膜,并直接用作超级电容器电极材料,在能源存储器件方面有很大应用潜力^[50].Liu 课题组利用聚苯乙烯小球做模板制备了聚苯胺空心微球,然后利用静电自组装的方法制备了石墨烯包裹的聚苯胺纳米球.这样制备得到的空心结构有效地增大了复合材料的比表面积,提供了更多有利于离子传输的活性区域,因此复合材料同时拥有较好的倍率特性和循环稳定性,可用作超级电容器电极材料^[104].

相对于聚苯胺,聚吡咯由于其单体较好的水溶性和较低的毒性,也可以用来制备石墨烯/导电聚合物复合物并应用于超级电容器电极材料.聚吡咯本身循环寿命和倍率特性相对较差,所以与

石墨烯制备复合物的研究相对于聚苯胺而言较少^[112~115].笔者课题组利用多价金属阳离子在不同价态间的转变时所对应的氧化能力与还原能力的差别,从氧化石墨烯与吡咯单体出发,从氧化石墨烯与吡咯单体出发,一步法构筑了具有网络状多孔结构的石墨烯/聚吡咯复合物(如图 7 所示)^[115].该复合材料在循环伏安和恒电流充放电条件下都具有较高的比电容值,且随着扫描速率的增加和电流密度的提高比电容值仍保留较多,表现出良好的倍率特性.在高达 10 A/g 的电流密度下反复充放电 5000 次后,该复合材料仍能保留 80% 的比电容值,表现出良好的抗衰减性(如图 7 (c) 所示),是一种理想的超级电容器电极材料.相比于聚苯胺和聚吡咯,聚 3, 4-亚乙基二氧噻吩(PEDOT)本身比电容值较低,所以目前关于其与石墨烯复合用作超级电容器电极材料的研究很少^[90,116,117].Lee 研究组利用电化学法在电极上交替沉积石墨烯与 PEDOT 制备得到了多层石墨烯/PEDOT 复合薄膜,其比电容值在 1 A/g 的电流下约 154 F/g,循环充放电 1000 圈后保留率约 86%^[90].

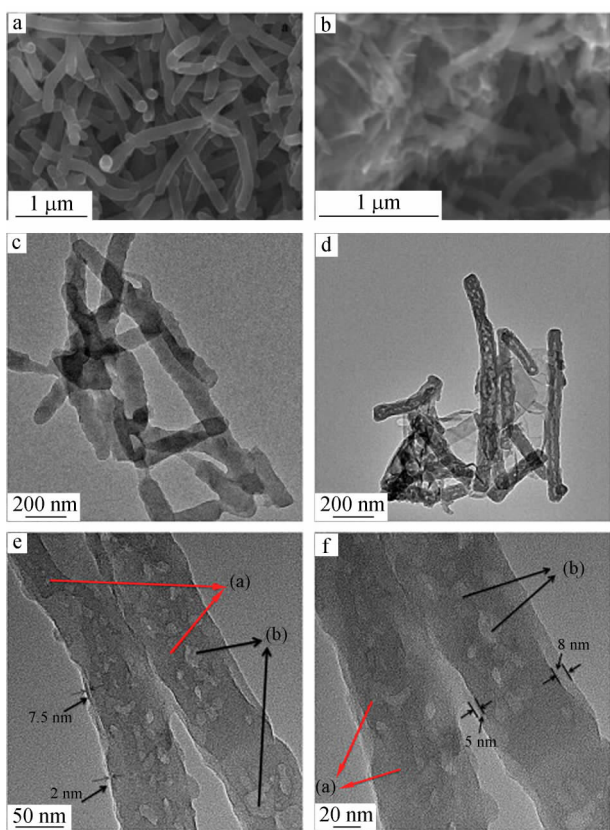


Fig. 6 SEM images of (a) PANI nanofibers, scale bar of 1 μm , (b) graphene-wrap-PANI-Nanofiber and TEM images of (c) PANI nanofibers and (d, e, f) graphene-wrap-PANI-Nanofiber (Reprinted from Ref. [50]; Copyright (2013), with permission from Elsevier)

2 石墨烯/导电聚合物水凝胶的制备

水凝胶是通过化学或物理交联而形成的包含大量水的三维网络结构. 这类材料通常具有独特的机械性能、溶胀性能和刺激响应性等性质, 已经得到了深入的研究和广泛的应用. Li 课题组首次报道了氧化石墨烯在还原过程中的凝胶化现象以来, 对石墨烯凝胶化行为和凝胶性质的探索就成为了材料科学领域的一个新的研究热点, 并取得了许多重要进展^[118-124]. Shi 研究组第一次得到了结构规整的石墨烯水凝胶^[119]. 同时, 导电聚合物水凝胶材料兼具水凝胶的特性和导电聚合物优异的电化学活性, 近年来在如何制备石墨烯/导电聚合物水凝胶方面的研究也引起了科学界极大的兴趣. 笔者课题组发现, 利用富电子单体 3, 4-亚乙基二氧噻吩 (EDOT) 对高氧化度氧化石墨烯的给电子作用, 使其在制备过程中起到了还原剂与聚合物单体的双重功效, 在将高氧化度氧化石墨烯还原为石墨烯的同时在其表面原位聚合生长上聚(3, 4-亚乙基二氧噻吩) (PEDOT), 通过聚合物分子链的桥连并结合其与石墨烯片层的 π - π 相互作用成功构筑了一种三维结构的水凝胶材料^[125]. 经过后续的氧化进一步强化了水凝胶的力学性能, 最终得到了兼具高机械强度和良好电

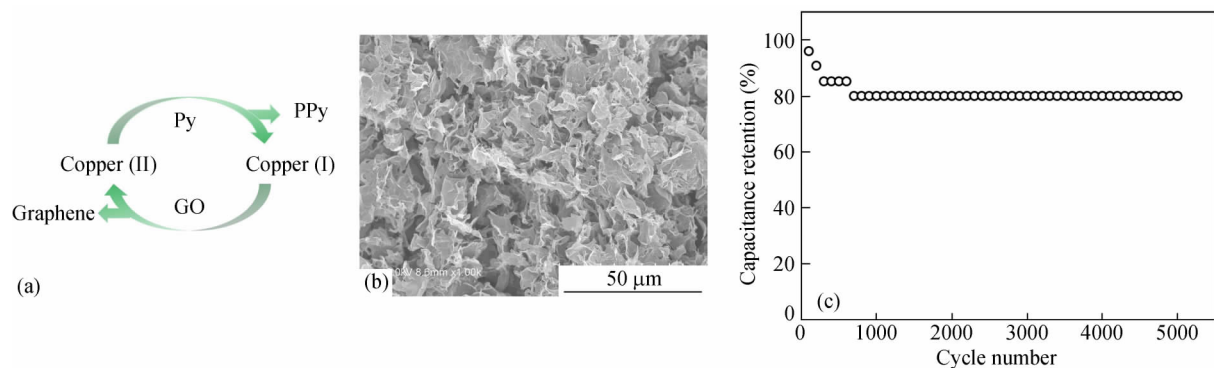


Fig. 7 (a) The scheme, (b) SEM images and (c) cycle stability of graphene/PPy nanocomposites^[115] (Reproduce by permission of The Royal Society of Chemistry)

学性能的石墨烯/PEDOT 水凝胶. 这一新型石墨烯复合水凝胶是截止目前文献报道中机械强度最大的石墨烯基水凝胶. Qu 课题组将吡咯单体与氧化石墨烯混合, 先热还原氧化石墨烯, 然后电化学聚合吡咯, 从而得到了具有三维网络结构的石墨烯/聚吡咯复合凝胶^[126]. 该凝胶具有良好的可压

缩性能, 而且表现出较高的比电容值, 是一种优良的电极材料. 在上述工作的基础上, 笔者课题组通过一种新颖的结合自组装过程和氧化反应的一步法路线构筑了石墨烯/聚吡咯复合水凝胶. 利用 Cu^{2+} 在室温下氧化性低、高温下氧化性增强的特点, 在中性的、高浓度反应物体系中, 通过改变温

度来调节体系内吡咯单体的聚合反应速率,使在室温下仅发生吡咯单体和氧化石墨烯的自组装,而在升高温度下发生吡咯还原氧化石墨烯以及在氧化石墨烯表面原位聚合生成聚吡咯的同步反应,由此得到了具有纳米片层构成的介观尺度的三维网络结构,反应机理如图 8(a) 所示. 该复合

水凝胶具有良好的可压缩性能,其压缩断裂应力达到 0.35 MPa(如图 8(b) 所示),同时具有良好的电化学性能,其在 1 A/g 的比电容的达到 473 F/g,并且在 5 A/g 的电流下充放电循环 5000 次后仍能保持 82% 的比电容(如图 8(c) 所示).

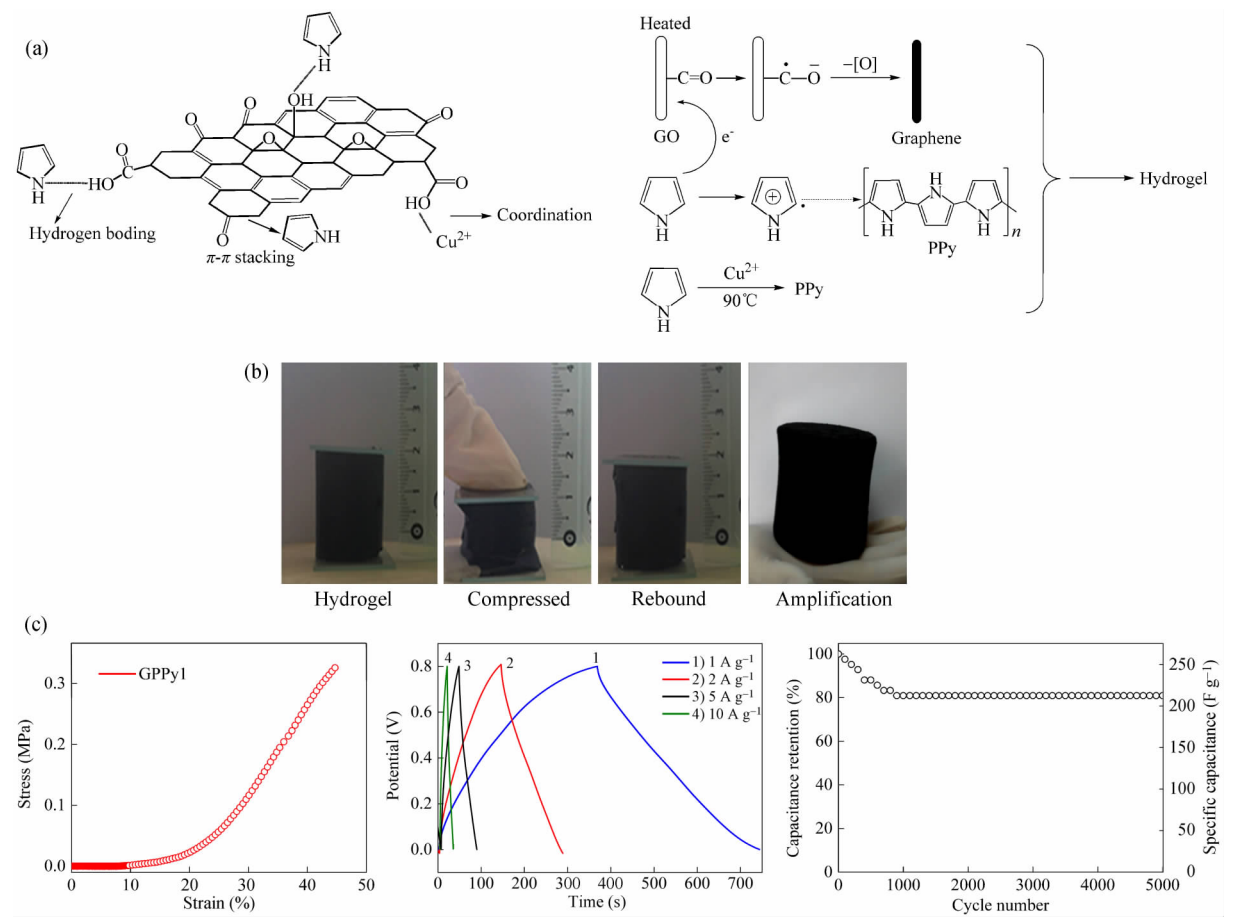


Fig. 8 (a) The scheme, (b) pressure test and (c) electrochemical properties images of graphene/PPy hydrogels

3 石墨烯/导电聚合物复合材料的其他应用

石墨烯/导电聚合物复合材料由于其较高的电催化性能、较大的比表面积以及较低的制备成本,已经被广泛应用于传感器材料.例如复合材料可以用作检测 DNA、对氨基苯酚、多巴胺、青蒿脂、双氧水和水合肼等^[127~132],同时也可以用作如氢气、甲烷、氨气的气体检测的传感器材料,而且其灵敏度高,制作简单,具有广阔的应用前景^[133~135].

石墨烯/导电聚合物复合材料也可以被应用于燃料电池领域^[136~139].目前燃料电池被认为是一种非常有潜力的技术,它能够有效地产生绿色

清洁的能源.然而,由于催化剂成本较高等原因阻碍了燃料电池的商品化普及.目前,一种基于石墨烯/聚苯胺复合材料的燃料电池已被报道^[136].这种燃料电池的最大功率密度(768 mW/m²)是普通碳布燃料电池的 4 倍以上(158 mW/m²).由于利用这种复合材料制备得到的电极具有较大的比表面积、更快的电子传输速率、更高的导电性以及更多的离子传输通道,因此使燃料电池的性能得到大幅度的提升.

近年来,染料敏化太阳能电池由于较低的成本、简易的制备以及可观的能量转换效率,相比于之前的硅基太阳能电池得到了更广泛的关注.对于染料敏化太阳能电池而言,如何增大染料分子

的负载量,提高染料分子与电极的接触面积以及提高半导体层的电子传输速率至关重要.而石墨烯/导电聚合物复合材料恰巧能够提升电极材料上述的所有性能^[140~142]. 目前已有报道,利用锚定有介孔结构聚苯胺的石墨烯片可以作为染料敏化电池的对电极^[140]. 这样制备得到的电池转换效率达到 6.15%,在相同条件下与利用铂做对电极的太阳能电池的转换效率(6.73%)相当.所以石墨烯/导电聚合物复合材料是一种理想的铂电极的替代材料,这也为染料敏化太阳能电池的广泛应用打下了坚实的基础.

由于聚苯胺在掺杂-去掺杂过程中会发生可逆的颜色变化,所以可用作电致变色器件的活性层材料^[91,108,143,144]. 但是,在这方面目前主要的问题是聚苯胺只有在低 pH 的水溶液中才表现出较高的电活性,而通常用作电致变色器件电极材料的氧化铟锡玻璃(ITO)因其不能稳定存在于酸性介质中,所以不能用做聚苯胺电致变色器件的电极材料.选择合适的电极材料是目前亟需解决的问题.而石墨烯/聚苯胺复合材料能够很好地克服这个困难.相比于 ITO 做电极的器件,利用石墨

烯/聚苯胺复合物制备得到的电致变色器件能够稳定存在于酸性介质中,而且石墨烯/聚苯胺复合材料器件的转换时间更短,转换效果也更好^[143].

事实上,除了以上提到的应用以外,石墨烯/导电聚合物材料还被应用于聚合物太阳能电池材料、锂离子电池材料、光催化材料、场发射材料、防腐蚀涂层材料、CO₂ 吸附材料、可擦写存储器件和重金属吸附材料等等^[145~155]. 例如 Chang 研究组制备了一种石墨烯/聚苯胺的涂层材料,能够有效避免被涂覆的材料被 O₂ 和 H₂O 腐蚀,其防腐蚀效果比已报道的纯聚苯胺和聚苯胺/粘土复合材料更加出色^[147]. 笔者课题组利用氧化石墨烯中羧基、羰基等官能团的作用,成功地将 Fe₃O₄ 微球锚定在石墨烯表面,有效阻止了 Fe₃O₄ 微球和石墨烯的聚集.同时,利用 Fe₃O₄ 微球在强酸条件下释放出具有氧化性的 Fe³⁺,在其表面原位聚合吡咯单体得到 graphene/Fe₃O₄@PPY 复合微球,反应机理如图 9(a) 所示.所制备的 graphene/Fe₃O₄@PPY 复合微球(如图 9(b) 所示)可以方便地从溶液中进行分离,而且对 Cr(VI) 离子有很好的吸附作用^[153].

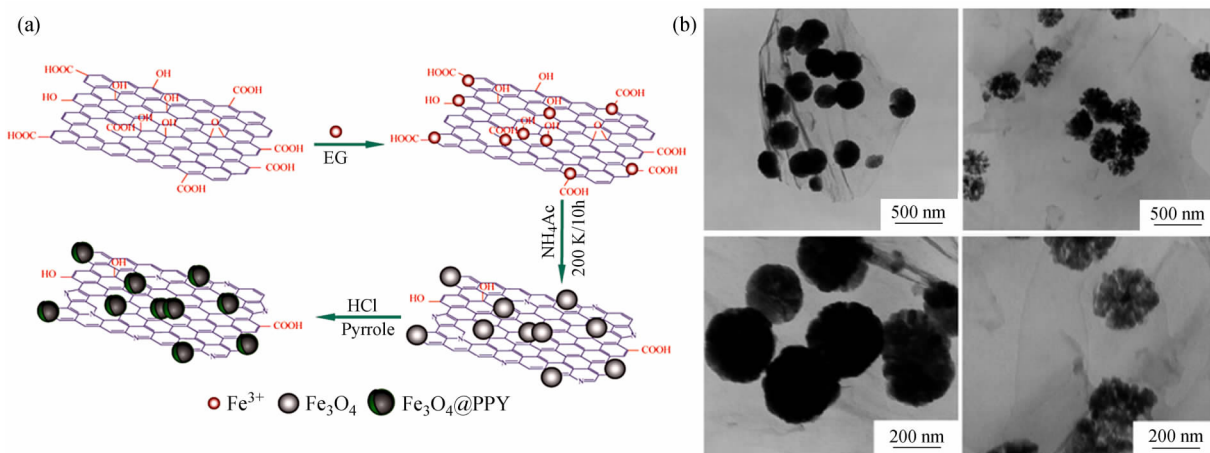


Fig. 9 (a) The scheme and (b) TEM images of graphene/Fe₃O₄@PPY nanocomposites (Reprinted from Ref. [153]; Copyright (2014), with permission from Elsevier)

4 结论与展望

目前碳材料包括碳纳米管、富勒烯、炭黑、石墨烯以及它们的衍生物已经被广泛使用于各个领域.其中,石墨烯因为其独特的二维单原子层的结构使其具有出色的电导率和热导率、高光透过率、强力学性能以及较大的比表面积等等优良的特性,作为一个新兴材料引起了学术界的广泛研究.

石墨烯材料通常与其他聚合物材料复合,以提高材料的可加工性能、力学性能以及(电)化学性能从而拓展其应用.其中,导电聚合物又是一种具有高电导率、优良赝电容性质的功能材料,所以石墨烯/导电聚合物复合材料主要被应用于超级电容器领域.本文系统地总结了在制备石墨烯/导电聚合物复合材料制备领域的研究进展,以及复合材料在超级电容器电极材料、传感器材料、燃料电

池、太阳能电池、电致变色器件和锂离子电池等方面的研究成果。

虽然在制备石墨烯/导电聚合物材料上的探索已经取得重要的研究成果,但是该领域的发展仍处于初级阶段,还有许多相关问题需要被解决。第一,石墨烯材料本身不能大量制备,这一点限制了复合材料的工业化生产。第二,在制备石墨烯/导电聚合物复合材料时一般使用氧化石墨烯才能与聚合物材料有效的复合,但是以后还原的方式得到的石墨烯材料本身的电导率较差,不能满足电极材料所需的较高电导率的要求。第三,由于石墨烯与导电聚合物的 π - π 堆积作用导致了复合材料的有效比表面积较小,限制了其在电极材料上的应用。因此,如何能够大量制备具有高电导

率、高比表面积且微纳米结构可控的石墨烯/导电聚合物复合材料是亟需解决的问题。此外,石墨烯/导电聚合物复合材料的功能化和器件化也是材料迈向实用化的关键,这里所涉及到的研究课题包括材料的设计及制备、组装以及器件性能检测和功能显示等内容,充分体现了多学科交叉和多技术结合的特点,其中充满了挑战、机遇和希望。所以我们需要积极探索并解决石墨烯/导电聚合物复合材料研究中出现的科学与技术问题,尤其是特殊结构材料的设计和制备、材料的功能化优化设计以及材料应用于不同场合的器件化等等相关问题,为石墨烯/导电聚合物复合材料早日走向实用化与市场化而努力。

REFERENCES

- 1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. *Science*, 2004, 306: 666 ~ 669
- 2 Rao C N R, Biswas K, Subrahmanyam K S, Govindaraj A. *J Mater Chem*, 2009, 19: 2457 ~ 2469
- 3 Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J. *Nano Lett*, 2009, 9: 30 ~ 35
- 4 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, 456: 706 ~ 710
- 5 Brodie B. *Anal Chim Phys*, 1860, 59: 466 ~ 472
- 6 Hummers W S, Offeman R E. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339
- 7 Stankovich S, Piner R D, Chen X, Wu N Q, Nguyen S T, Ruoff R S. *J Mater Chem*, 2006, 16: 155 ~ 158
- 8 Xu Y X, Bai H, Lu G W, Li C, Shi G Q. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5856 ~ 5857
- 9 Xu C, Wu X D, Zhu J W, Wang X. *Carbon*, 2008, 46: 386 ~ 389
- 10 McAllister M J, Li J, Adamson D H, Schniepp H C, Abdala A A, Liu J, Margarita H-A, Milius D L, Roberto C, Prudhomme R K, Aksay I A. *Chem Mater*, 2007, 19: 4396 ~ 4404
- 11 Schniepp H C, Li J, McAllister M J, Sai H, Margarita H A, Adamson D H, Prudhomme R K, Roberto C, Saville D A, Aksay I A. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 8535 ~ 8539
- 12 Nethravathi C, Rajamathi M. *Carbon*, 2008, 46: 1994 ~ 1998
- 13 Forbeaux I, Themlin J M, Charrier A. *Appl Surf Sci*, 2000, 162: 406 ~ 412
- 14 Borovikov V, Zangwill A. *Phys Rev B*, 2009, 80: 121406
- 15 Charrier A, Coati A, Argunova T, Thibaudau F, Garreau Y, Pinchaux R, Forbeaux I, Debever J M, Sauvage-Simkin M, Themlin J M. *J Appl Phys*, 2002, 92: 2479
- 16 W A de Heer, Berger C, Wu X, First P N, Conrad E H, Li X, Li T, Sprinkle M, Hass J, Sadowski M L, Potemski M, Martinez G. *Solid State Commun*, 2007, 143: 92 ~ 100
- 17 González J, Guinea F, Vozmediano M A H. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3589 ~ 3592
- 18 Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K. *Nat Phys*, 2006, 2: 620 ~ 625
- 19 Tombros N, Jozsa C, Popinciuc M, Jonkman H T, van Wees B J. *Nature*, 2007, 448: 571 ~ 574
- 20 Zhang Y B, Tan T W, Stormer H L, Kim P. *Nature*, 2005, 438: 201 ~ 204
- 21 Heersche H B, Jarillo-Herrero P, Oostinga J B, Vandersypen L M K, Morpurgo A F. *Nature*, 2007, 446: 56 ~ 59
- 22 Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim A K. *Science*, 2007, 315: 1379
- 23 Shao Y, Wang J, Wu H, Liu J, Aksay I A, Lin Y. *Electroanalysis*, 2010, 22: 1027 ~ 1036
- 24 Ang P K, Chen W, Wee A T S, Loh K P. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14392 ~ 14393
- 25 Fowler J D, Allen M J, Tung V C, Yang Y, Kaner R B, Weiller B H. *ACS Nano*, 2009, 3: 301 ~ 306
- 26 Miller J R, Outlaw R A, Holloway B C. *Science*, 2010, 329: 1637 ~ 1639
- 27 Wu Z S, Ren W C, Wang D W, Li F, Liu B, Cheng H M. *ACS Nano*, 2010, 4: 5835 ~ 5842
- 28 Nigrey P J, MacDiarmid A G, Heeger A J. *J Chem Soc*, 1979, (14): 594 ~ 595

- 29 McQuade D T, Pullen A E, Swager T M, Chem Rev, 2000, 100: 2537 ~ 2574
- 30 Huang J X, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. J Am Chem Soc, 2003, 125: 314 ~ 315
- 31 Gangopadhyay R, De A. Chem Mater, 2000, 12: 608 ~ 622
- 32 Lu W, Fadeev A G, Qi B H, Smela E, Mattes B R, Ding J, Spinks G M, Mazurkiewicz J, Zhou D, Wallace G G, MacFarlane D R, Forsyth S A, Forsyth M. Science, 2002, 297: 983 ~ 987
- 33 Dubois J C, Sagnes O, Henry F. Synth Met, 1989, 28: 871 ~ 878
- 34 Wang J Z, Zheng Z H, Li H, Huck W T S, Sirringhaus H. Nat Mater, 2004, 3: 171 ~ 176
- 35 Ballarin B, Fraleoni-Morgera A, Frascaro D, Marazzita S, Pianab C, Setti L. Synth Met, 2004, 146: 201 ~ 205
- 36 Gustafsson L C, Andersson O I A M. Synth Met, 1994, 62: 17 ~ 21
- 37 Dai T, Jiang X, Hua S, Wang X, Lu Y. Chem Commun, 2008, 4279 ~ 4281
- 38 Virji S, Huang J X, Kaner R B, Weiller B H. Nano Lett, 2004, 4: 491 ~ 496
- 39 Hua B, Shi G. Sensors, 2007, 7: 267 ~ 307
- 40 Guedon P, Livache T, Martin F, Lesbre F, Roget A, Bidan G, Levy Y. Anal Chem, 2000, 72: 6003 ~ 6009
- 41 Wang L, Lu X P, Lei P B, Song Y H. J Mater Chem A, 2014, 2: 4491 ~ 4509
- 42 Dong L, Chen Z X, Yang D, Lu H B. RSC Adv, 2013, 3: 21183 ~ 21191
- 43 Sun Y Q, Shi G Q. J Polym Sci Pol Phys, 2013, 51: 231 ~ 253
- 44 Chen Zhongxin(陈仲欣), Lu Hongbin(卢红斌). Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese(高等学校化学学报), 2013, 34(9): 2020 ~ 2033
- 45 Chen Nan(陈南), Hu Yue(胡悦), Zhao Yang(赵扬), Qu Liangti(曲良体). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2014, (6): 752 ~ 760
- 46 Li Z F, Zhang H Y, Liu Q, Liu Y D, Stanciu L, Xie J. Carbon, 2014, 71: 257 ~ 267
- 47 Wang D W, Li F, Zhao J, Ren W, Chen Z G, Tan J, Wu Z S, Gentle I, Lu G Q, Cheng H M. ACS Nano, 2009, 3: 1745 ~ 1752
- 48 Zhou H, Sun Y P, Li G, Chen S J, Lu Y. Polymer, 2014, 55: 4459 ~ 4467
- 49 Wu Q, Xu Y, Yao Z, Liu A, Shi G. ACS Nano, 2010, 4: 1963 ~ 1970
- 50 Zhou S, Zhang H, Zhao Q, Wang X, Li J, Wang F. Carbon, 2013, 52: 440 ~ 450
- 51 Liu J, An J, Zhou Y, Ma Y, Li M, Yu M, Li S. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4: 2870 ~ 2876
- 52 Li Z F, Zhang H, Liu Q, Sun L, Stanciu L, Xie J. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5: 2685 ~ 2691
- 53 An J, Liu J, Zhou Y, Zhao H, Ma Y, Li M, Yu M, Li S. J Phys Chem C, 2012, 116: 19699 ~ 19708
- 54 Ansari M O, Yadav S K, Cho J W, Mohammad F. Composites, Part B, 2013, 47: 155 ~ 161
- 55 He W, Zhang W, Li Y, Jing X. Synth Met, 2012, 162: 1107 ~ 1113
- 56 Yang N, Zhai J, Wan M, Wang D, Jiang L. Synth Met, 2010, 160: 1617 ~ 1622
- 57 Kumar N A, Choi H J, Shin Y R, Chang D W, Dai L, Baek J B. ACS Nano, 2012, 6: 1715 ~ 1723
- 58 Guo C X, Wang M, Chen T, Lou X W, Li C M. Adv Energy Mater, 2011, 1: 736 ~ 741
- 59 Wang G, Zhuo S, Xing W. Mater Lett, 2012, 69: 27 ~ 29
- 60 Wang H, Hao Q, Yang X, Lu L, Wang X. Nanoscale, 2010, 2: 2164 ~ 2170
- 61 Bose S, Kim N H, Kuila T, Lau K, Lee J H. Nanotechnology, 2011, 22: 295202
- 62 Xu J, Wang K, Zu S Z, Han B H, Wei Z. ACS Nano, 2010, 4: 5019 ~ 5026
- 63 Zhang K, Zhang L L, Zhao X S, Wu J. Chem Mater, 2010, 22: 1392 ~ 1401
- 64 Zhang D, Zhang X, Chen Y, Yu P, Wang C, Ma Y. J Power Sources, 2011, 196: 5990 ~ 5996
- 65 Huang Y F, Lin C W. Polymer, 2012, 53: 1079 ~ 1085
- 66 Chen F, Liu P, Zhao Q. Electrochim Acta, 2012, 76: 62 ~ 68
- 67 Li J, Xie H, Li Y, Liu J, Li Z. J Power Sources, 2011, 196: 10775 ~ 10781
- 68 Liu Y, Deng R, Wang Z, Liu H. J Mater Chem, 2012, 22: 13619 ~ 13624
- 69 Konwer S, Guha A K, Dolui S K. J Mater Sci, 2012, 48: 1729 ~ 1739
- 70 Shulga Y M, Baskakov S A, Abalyaeva V V, Efimov O N, Shulga N Y, Michtchenko A, Lartundo-Rojas L, Moreno-R L A, Cabanas-Moreno J G, Vasilets V N. J Power Sources, 2013, 224: 195 ~ 201
- 71 Chen G L, Shau S M, Juang T Y, Lee R H, Chen C P, Suen S Y, Jeng R J. Langmuir, 2011, 27: 14563 ~ 14569
- 72 Kumar M, Singh K, Dhawan S K, Tharanikkarasu K, Chung J S, Kong B S, Kim E J, Hur S H, Chem Eng J, 2013, 231: 397 ~ 405
- 73 Sawangphruk M, Suksomboon M, Kongsupornsak K, Khuntilo J, Srimuk P, Sanguansak Y, Klunbud P, Suktha P, Chiochan P. J Mater Chem A, 2013, 1: 9630 ~ 9636
- 74 Xiong P, Huang H, Wang X. J Power Sources, 2014, 245: 937 ~ 946
- 75 Huang Y F, Lin C W. Polymer, 2012, 53: 2574 ~ 2582
- 76 Xu Y, Wang Y, Liang J, Huang Y, Ma Y, Wan X, Chen Y. Nano Res, 2009, 2: 343 ~ 348

- 77 Huang T Q, Zheng B N, Kou L, Gopalsamy K, Xu Z, Gao C, Meng Y, Wei Z X. *RSC Adv*, 2013, 3:23957 ~ 23962
- 78 Bai H, Li C, Shi G. *Adv Mater*, 2011, 23:1089 ~ 1115
- 79 Salavagione H J, Martinez G, Ellis G. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32:1771 ~ 1789
- 80 Potts J R, Dreyer D R, Bielawski C W, Ruoff R S. *Polymer*, 2011, 52:5 ~ 25
- 81 Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim N H, Bose S, Lee J H. *Prog Polym Sci*, 2010, 35:1350 ~ 1375
- 82 Mao L, Zhang K, Chan H S O, Wu J. *J Mater Chem*, 2012, 22:80 ~ 85
- 83 Hao Q, Wang H, Yang X, Lu L, Wang X. *Nano Res*, 2011, 4:323 ~ 333
- 84 Stoller M D, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff R S. *Nano Lett*, 2008, 8:3498 ~ 3502
- 85 Wu Z S, Wang D W, Ren W, Zhao J, Zhou G, Li F, Cheng H M. *Adv Funct Mater*, 2010, 20:3595 ~ 3602
- 86 Wang H, Hao Q, Yang X, Lu L, Wang X. *Electrochem Commun*, 2009, 11:1158 ~ 1161
- 87 Yan J, Wei T, Shao B, Fan Z, Qian W, Zhang M, Wei F. *Carbon*, 2010, 48:487 ~ 493
- 88 Feng X M, Li R M, Ma Y W, Chen R F, Shi N E, Fan Q L, Huang W. *Adv Funct Mater*, 2011, 21:2989 ~ 2996
- 89 Xue M, Li F, Zhu J, Song H, Zhang M, Cao T. *Adv Funct Mater*, 2012, 22:1284 ~ 1290
- 90 Lee S, Cho M S, Lee H, Nam J D, Lee Y. *J Mater Chem*, 2012, 22:1899 ~ 1903
- 91 Dong Y P, Zhang J, Ding Y, Chu X F, Chen J. *Electrochim Acta*, 2013, 91:240 ~ 245
- 92 Chen K, Chen L, Chen Y, Bai H, Li L. *J Mater Chem*, 2012, 22:20968 ~ 20976
- 93 Wei H, Zhu J, Wu S, Wei S, Guo Z. *Polymer*, 2013, 54:1820 ~ 1831
- 94 Zhang Q, Li Y, Feng Y, Feng W. *Electrochim Acta*, 2013, 90:95 ~ 100
- 95 Tang Y, Wu N, Luo S, Liu C, Wang K, Chen L. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33:1780 ~ 1786
- 96 Zhong M, Song Y, Li Y, Ma C, Zhai X, Shi J, Guo Q, Liu L. *J Power Sources*, 2012, 217:6 ~ 12
- 97 Zhu C, Zhai J, Wen D, Dong S. *J Mater Chem*, 2012, 22:6300 ~ 6306
- 98 Cong H P, Ren X C, Wang P, Yu S H. *Energy Environ Sci*, 2013, 6:1185 ~ 1191
- 99 Gao Z, Yang W, Wang J, Yan H, Yao Y, Ma J, Wang B, Zhang M, Liu L. *Electrochim Acta*, 2013, 91:185 ~ 194
- 100 Domingues S H, Salvatierra R V, Oliveira M M, Zarbin A J. *Chem Commun*, 2011, 47:2592 ~ 2594
- 101 Qiu J D, Shi L, Liang R P, Wang G C, Xia X H. *Chem Eur J*, 2012, 18:7950 ~ 7959
- 102 Ma Biao(马彪), Zhou Xiao(周晓), Sun Minqiang(孙敏强), Wang Gengchao(王庚超). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (9):980 ~ 987
- 103 Shen J, Yang C, Li X, Wang G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5:8467 ~ 8476
- 104 Fan W, Zhang C, Tjiu W W, Pramoda K P, He C, Liu T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5:3382 ~ 3391
- 105 Lee T, Yun T, Park B, Sharma B, Song H K, Kim B S. *J Mater Chem*, 2012, 22:21092 ~ 21099
- 106 Luo Y, Kong D, Jia Y, Luo J, Lu Y, Zhang D, Qiu K, Li C M, Yu T. *RSC Adv*, 2013, 3:5851 ~ 5859
- 107 Sarker A K, Hong J D. *Langmuir*, 2012, 28:12637 ~ 12646
- 108 Sheng K, Bai H, Sun Y, Li C, Shi G. *Polymer*, 2011, 52:5567 ~ 5572
- 109 Sarker A K, Hong J D. *Colloids Surf A*, 2013, 436:967 ~ 974
- 110 Biswas S, Drzal L T. *Chem Mater*, 2010, 22:5667 ~ 5671
- 111 Lu X, Dou H, Yuan C, Yang S, Hao L, Zhang F, Shen L, Zhang L, Zhang X. *J Power Sources*, 2012, 197:319 ~ 324
- 112 Davies A, Audette P, Farrow B, Hassan F, Chen Z, Choi J Y, Yu A. *J Phys Chem C*, 2011, 115:17612 ~ 17620
- 113 Shi C, Zhitomirsky I. *Nanoscale Res Lett*, 2010, 5:518 ~ 523
- 114 Han Y, Qing X, Ye S, Lu Y. *Synth Met*, 2010, 160:1159 ~ 1166
- 115 Zhou H, Ni T, Qing X T, Yue X X, Lu Y. *RSC Adv*, 2014, 4:4134 ~ 4139
- 116 Zhang J, Zhao X S. *J Phys Chem C*, 2012, 116:5420 ~ 5426
- 117 Chang H, Wang G, Yang A, Tao X, Liu X, Shen Y, Zheng Z. *Adv Funct Mater*, 2010, 20:2893 ~ 2902
- 118 Li D, Muller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3:101 ~ 105
- 119 Xu Y X, Sheng K X, Li C, Shi G Q. *ACS Nano*, 2010, 4:4324 ~ 4330
- 120 Lv W, Tao Y, Ni W, Zhou Z, Su F Y, Chen X C, Jin F M, Yang Y Q. *J Mater Chem*, 2011, 21:12352 ~ 12357
- 121 Sui Z Y, Zhang X T, Lei Y, Luo Y J. *Carbon*, 2011, 49:4314 ~ 4321
- 122 Sheng K X, Xu Y X, Li C, Shi G Q. *New Carbon Mater*, 2011, 26:9 ~ 15
- 123 Chen W F, Li S R, Chen C H, Yan L F. *Adv Mater*, 2011, 23:5679 ~ 5683
- 124 Xu Z, Zhang Y, Li P G, Gao C. *ACS Nano*, 2012, 6:7103 ~ 7113
- 125 Zhou H, Yao W, Li G, Wang J, Lu Y. *Carbon*, 2013, 59:495 ~ 502
- 126 Zhao Y, Liu J, Hu Y, Cheng H, Hu C, Jiang C, Jiang L, Cao A, Qu L T. *Adv Mater*, 2013, 25:591 ~ 595
- 127 Du M, Yang T, Li X, Jiao K. *Talanta*, 2012, 88:439 ~ 444

- 128 Fan Y, Liu J H, Yang C P, Yu M, Liu P. *Sens Actuators B*, 2011, 157: 669 ~ 674
- 129 Liu S, Xing X, Yu J, Lian W, Li J, Cui M, Huang J. *Biosens Bioelectron*, 2012, 36: 186 ~ 191
- 130 Radhapyari K, Kotoky P, Das M R, Khan R. *Talanta*, 2013, 111: 47 ~ 53
- 131 Ramesha G K, Kumara A V, Sampath S. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 13997 ~ 14004
- 132 Ameen S, Akhtar M S, Shin H S. *Actuators Sens B*, 2012, 173: 177 ~ 183
- 133 Al-Mashat L, Shin K, Kalantar-zadeh K, Plessis J D, Han S H, Kojima R W, Kaner R B, Li D, Gou X, Ippolito S J, Wlodarski W. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 16168 ~ 16173
- 134 Wu Z, Chen X, Zhu S, Zhou Z, Yao Y, Quan W, Liu B. *IEEE Sens J*, 2013, 1: 777 ~ 782
- 135 Huang X, Hu N, Gao R, Yu Y, Wang Y, Yang Z, Siu E, Kong W, Wei H, Zhang Y. *J Mater Chem*, 2012, 22: 22488 ~ 22495
- 136 Yong Y C, Dong X C, Chan-Park M B, Song H, Chen P. *ACS Nano*, 2012, 6: 2394 ~ 2400
- 137 Hou J, Liu Z, Zhang P. *J Power Sources*, 2013, 224: 139 ~ 144
- 138 Lai L, Potts J R, Zhan D, Wang L, Poh C K, Tang C, Gong H, Shen Z, Lin J, Ruoff R S. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7936 ~ 7942
- 139 Zhao C, Gai P, Liu C, Wang X, Xu H, Zhang J, Zhu J J. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 12587 ~ 12594
- 140 Sun W, Peng T, Liu Y, Xu S, Yuan J, Guo S, Zhao X Z. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 2762 ~ 2768
- 141 Chatterjee S, Layek R K, Nandi A K. *Carbon*, 2013, 52: 509 ~ 519
- 142 Niu H, Zhang S, Ma Q, Qin S, Wan L, Xu J, Miao S. *RSC Adv*, 2013, 3: 17228 ~ 17235
- 143 Zhao L, Zhao L, Xu Y, Qiu T, Zhi L, Shi G. *Electrochim Acta*, 2009, 55: 491 ~ 497
- 144 Xia X, Chao D, Qi X, Xiong Q, Zhang Y, Tu J, Zhang H, Fan H J. *Nano Lett*, 2013, 13: 4562 ~ 4568
- 145 Murugan A V, Muraliganth T, Manthiram A. *Chem Mater*, 2009, 21: 5004 ~ 5006
- 146 Ameen S, Seo H K, Shaheer Akhtar M, Shin H S. *Chem Eng J*, 2012, 210: 220 ~ 228
- 147 Chang C H, Huang T C, Peng C W, Yeh T C, Lu H I, Hung W I, Weng C J, Yang T I, Yeh J M. *Carbon*, 2012, 50: 5044 ~ 5051
- 148 Mishra A K, Ramaprabhu S. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3708 ~ 3712
- 149 Zhang B, Chen Y, Ren Y, Xu L Q, Liu G, Kang E T, Wang C, Zhu C X, Neoh K G. *Chem Eur J*, 2013, 19: 6265 ~ 6273
- 150 Zhang S, Zeng M, Xu W, Li J, Li J, Xu J, Wang X. *Dalton Trans*, 2013, 42: 7854 ~ 7858
- 151 Li R, Liu L, Yang F. *Chem Eng J*, 2013, 229: 460 ~ 468
- 152 Yao W, Ni T, Chen S J, Li H, Lu Y. *Compos Sci Technol*, 2014, 99: 15 ~ 22
- 153 Yin B, Liu Q, Yang L Y, Wu X M, Liu Z F, Hua Y L, Yin S G, Chen Y S. *J Nanosci Nanotechnol*, 2010, 10: 1934 ~ 1938
- 154 Zhao Y, Tang G S, Yu Z Z, Qi J S. *Carbon*, 2012, 50: 3064 ~ 3073
- 155 Lu Q, Zhao Q, Zhang H M, Li J, Wang X H, Wang F S. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 92 ~ 95

Progress in the Research of Graphene/Conducting Polymer Composites for the Application of Supercapacitor Electrode Materials

Chen Shen, Yun Lu *

(*Department of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Abstract Graphene is very popular in recent years, due to its unique electrical, thermal, mechanical, optical and electrochemical properties. With these useful advantages, graphene has been used as a substance to incorporate various kinds of functional materials. Among them, graphene/conducting polymer composites have attracted a great deal of interest owing to their new properties or enhanced performance during the past few years, because conducting polymers have been widely used for electronic, optical and electrochemical applications thanks to their low cost, good environmental stability, interesting electroactivity, high pseudocapacitance and unusual doping/dedoping chemical characters. This review discusses the current development of graphene/conducting polymer composites. After introduction of the properties of graphene and conducting polymers. This review summarizes various methods to synthesize graphene/conducting polymer composites, as well as their enhanced properties. Finally, the applications of graphene/conducting polymer composites, such as supercapacitors, sensing platforms, fuel cells, solar cells, electrochromic devices, lithium ion batteries and so on, are also described.

Keywords Graphene/conducting polymer composites, Preparation, Function, Properties, Applications

* Corresponding author: Yun Lu, E-mail: yunlu@nju.edu.cn