

# 自支撑三维功能化石墨烯/聚苯胺电极材料的制备及超级电容性能

李学航<sup>1</sup>, 俞慧涛<sup>1</sup>, 王伟仁<sup>1</sup>, 布林朝克<sup>1</sup>, 辛国祥<sup>1</sup>, 张邦文<sup>1,2</sup>

(1. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 2. 分析测试中心, 包头 014010)

**摘要** 采用水热法制备了三维石墨烯(3D-G), 并以十八胺(ODA)为接枝剂对部分还原的氧化石墨烯进行氨基化处理, 再利用原位聚合法在氨基化石墨烯表面生长聚苯胺, 制备了十八胺功能化石墨烯/聚苯胺(G-ODA/PANI). 对材料进行了结构表征、电化学性能分析和材料结构的比电容贡献分析. 结果显示, 电极材料的电容贡献大部分体现为材料的表面电容, G-ODA/PANI 电极片在 1 A/g 电流密度时的比电容最高可达 1080 F/g, 是未功能化石墨烯/聚苯胺电极材料(G/PANI)的 2.57 倍, 且循环稳定性也有很大的提高, 循环 10000 周后的比容量保持率为 90.8%, 比 G/PANI 高 9.6%.

**关键词** 功能化石墨烯; 聚苯胺; 氨基化; 原位聚合; 超级电容器

**中图分类号** O646

**文献标志码** A

超级电容器是一种介于普通化学电池与电解质电容器之间的新式储能器件, 其优良的储能性能引起研究者的广泛关注<sup>[1,2]</sup>. 石墨烯具有优异的电学和结构性能, 已成为近年来的研究热点<sup>[3-5]</sup>. 但是, 石墨烯易团聚且分散性差, 导致其比电容较小, 使其应用受到限制.

氨基具有两亲性, 部分氨基与石墨烯官能团反应, 剩余氨基裸露在溶液中可使石墨烯的分散性得到很大改善. 此外, 聚苯胺(PANI) 具有优良的环境稳定性、较多的活性位点以及优越的高赝电容. 因此, 将氨基化石墨烯与聚苯胺进行复合可得到高电容的复合材料. 汪丽丽等<sup>[6]</sup>通过将十八胺(ODA)功能化的石墨烯与聚苯胺溶液共混制备了功能化石墨烯/聚苯胺复合纳米材料, 其在电流密度为 1.0 A/g 时比电容达到了 787 F/g. 但是, 该材料的离子通透性差, 而且在电极制备过程中添加了导电剂和黏结剂导致工艺复杂, 因此比电容不高. Meng 等<sup>[7]</sup>采用“牺牲模板法”制备出多孔三维石墨烯, 然后将其与苯胺原位复合制备出三维石墨烯/聚苯胺复合材料, 其比电容为 385 F/g, 循环稳定性也达到 85%; 该工艺简单, 但聚苯胺生长不均匀, 不能完全进入石墨烯骨架内部, 因此比电容较低.

石墨烯复合材料大都由石墨烯粉体制作电极, 不仅操作工艺复杂, 而且需要导电剂、黏结剂以及基体电极支撑<sup>[8,9]</sup>, 缺点十分突出: (1) 电极负载的活性物质减少, 循环稳定性变差; (2) 材料体系内电荷传导阻力增大; (3) 成本高. 为了解决这些问题, 研究人员提出了制备自支撑电极复合材料的方法: 以导电碳材料构筑三维(3D)导电网络, 与高比容的赝电容材料进行复合, 直接作为电极使用<sup>[10]</sup>. 汪建德等<sup>[11]</sup>通过将聚苯乙烯纳米微球与石墨烯复合后再与苯胺聚合制备了复合材料, 其比电容可达 740 F/g, 在循环 1000 周后, 循环稳定性保持在 90%. 该体系中 PANI 提供赝电容且可避免石墨烯团聚, 提高了双电层电容<sup>[12-17]</sup>, 但是石墨烯未能更好地形成电解液快速通道.

本文采用十八胺处理三维还原石墨烯(3D-G), 再利用原位聚合反应在其表面生长聚苯胺制备了十八胺功能化石墨烯/聚苯胺(G-ODA/PANI). 对材料进行了结构表征、电化学性能分析和材料结构的比电容贡献分析.

收稿日期: 2017-02-25. 网络出版日期: 2017-11-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51164026)和内蒙古科技大学创新基金(批准号: 2016QDL-B01)资助.

联系人简介: 张邦文, 男, 博士, 教授, 主要从事功能材料和储能器件研究. E-mail: bangwenz@126.com

# 1 实验部分

## 1.1 试剂与仪器

苯胺(天津市化工试剂三厂); 过硫酸铵、抗坏血酸和十八胺(上海阿拉丁试剂公司); 无水乙醇(天津风船化工厂); 浓硫酸(质量分数98%)和丙酮(天津市华东试剂厂); 泡沫镍(孔径0.5 mm, 厚度1 mm, 泰州市银鑫精密合金有限公司). 所用试剂均为分析纯, 去离子水为自制.

X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国 Bruker 公司),  $2\theta$  扫描范围为  $5^\circ \sim 80^\circ$ ; 拉曼光谱仪(Raman, LabRAM XploRA, 法国 Horiba 公司); X射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi, 美国 Thermo Fisher 公司); 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, IFV660S, 德国 Bruker 公司); 场发射扫描电子显微镜(FESEM, Supra55, 德国 Zeiss 公司); 透射电子显微镜(TEM, JEM-2000FX, 日本 JEOL 公司); 能量色散光谱仪(EDS, X-Max OXFORD, 英国牛津公司); 电化学工作站(ARSTAT 2273, 美国 Ametek 公司).

## 1.2 实验过程

1.2.1 3D-G 的制备 采用改进的 Hummers 法<sup>[18]</sup>制备氧化石墨烯(GO)并稀释至 2 mg/mL 备用. 采用水热法制备三维石墨烯: 称取 200 mg 抗坏血酸溶于 25 mL (2 mg/mL) GO 溶液中, 超声 1 h 得到均匀分散液. 将所得分散液倒入反应釜中, 在鼓风干燥箱中于 180 °C 水热反应 8 h, 制得三维还原石墨烯(3D-G). 将制得的 3D-G 等间距切片(厚度约为 5 mm)后放入去离子水中备用.

1.2.2 3D-G 的氨基化处理 称取 0.26 g 十八胺溶于 300 mL 1 mol/L HCl 中, 搅拌 0.5 h 后加入若干片 3D-G 切片并缓慢搅拌 3 h; 缓慢滴加 20 mL 0.149 mmol/mL 的  $\text{NaNO}_2$  溶液, 反应 6 h 后制得十八胺功能化的石墨烯, 记为 G-ODA.

1.2.3 G-ODA/PANI 的制备 采用原位聚合法制备 G-ODA/PANI: (1) 量取 400 mL 丙酮/水(体积比 1:3)混合溶液, 低速搅拌并加入若干片 G-ODA. (2) 称取 4 g 苯胺并溶于 15 mL 1 mol/L HCl 中, 在低速搅拌下倒入上述混合体系中. (3) 移取 15 mL 0.5 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液并缓慢滴入上述溶液中, 反应 6 h 后取出薄片, 放入去离子水中备用.

G/PANI 的制备方法与 G-ODA/PANI 相同, 只是用 3D-G 代替 G-ODA.

1.2.4 电极的制备及电化学性能测试 首先, 将切片冻干后称量并记录质量, 然后, 将切片与 10 mm×10 mm 泡沫镍在 10 MPa 压力下压片制得电极片.

采用三电极测试系统, 以所制备的电极为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 所有样品均在 1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中完成电化学性能测试. 循环伏安法和恒流充放电法分别对应的比电容计算公式如下:

$$C_1 = \frac{1}{mv(V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} i dV \quad (1)$$

$$C_2 = \frac{i\Delta t}{(V_1 - V_2)} \quad (2)$$

式中:  $C_1$  和  $C_2$  (F/g) 为电极材料的比容量,  $m$  (g) 为电极活性材料的质量,  $v$  (mV/s) 为扫描速率,  $i$  (A/g) 为放电电流,  $V_1$  和  $V_2$  (V) 分别为  $\Delta t$  (s) 时间内的初始和终止电极电势.

# 2 结果与讨论

## 2.1 制备原理分析

图 1 为 G-ODA 的制备原理示意图. 采用水热法处理氧化石墨烯后, 样品为三维块体且被部分还原, 在此过程中部分  $-\text{COOH}$  被保留且活性位点减少. 当采用原位法复合聚苯胺时, 聚苯胺的负载率有限, 主要原因是活性位点减少. 在石墨烯基体上接枝 ODA 后, 基体上的活性位点增多且表面带有负电荷, 而苯胺单体带正电荷, 在聚合反应过程中基体与苯胺单体由于带有相反电荷而相互吸引, 促进了复合反应的发生.

## 2.2 实验表征

2.2.1 官能团分析和物相分析 图 2(A) 为 GO 与 G-ODA 的 FTIR 光谱图. 可见, GO 的图谱中在  $3400\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{—OH}$  的吸收峰,  $1050\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{C—O}$  特征峰,  $1220\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{C—O—C}$  伸缩振动峰,  $1626\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{C=C}$  伸缩振动峰,  $1733\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{C=O}$  伸缩振动峰, 表明石墨被充分氧化<sup>[18~20]</sup>. 与 GO 的红外光谱相比, G-ODA 的图谱中  $1626\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C=C}$  的伸缩振动峰以及  $1733\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C=O}$  的伸缩振动峰消失, 说明 GO 被还原得彻底, 羧基消失<sup>[20]</sup>. 在  $1662\text{ cm}^{-1}$  附近处出现的 1 个新峰是引入的氨基的吸收峰, 在  $727\text{ cm}^{-1}$  附近也出现了新的吸收峰, 表明石墨烯已经被十八胺功能化<sup>[21]</sup>.

图 2(B) 为 GO, G 和 G-ODA/PANI 的 XRD 谱图. 图中 GO 在  $2\theta \approx 11^\circ$  处出现了特征衍射峰, 峰形较窄, 对应的晶面间距约为  $0.83\text{ nm}$ , 说明 GO 的石墨片层上含有大量氧化官能团, 氧化效果显著<sup>[22]</sup>. GO 经还原后形成的 G 在  $2\theta \approx 11^\circ$  处的衍射峰消失, 说明 GO 中的含氧官能团被大部分还原. 经复合处理后, G-ODA/PANI 分别在  $2\theta = 14.8^\circ, 20.4^\circ, 25.4^\circ$  处出现衍射峰, 分别对应苯胺盐的 (011) 峰、(020) 峰、(002) 峰, 但峰形较宽, 强度较弱, 这是由于苯环不完善的结晶结构导致的<sup>[23]</sup>.

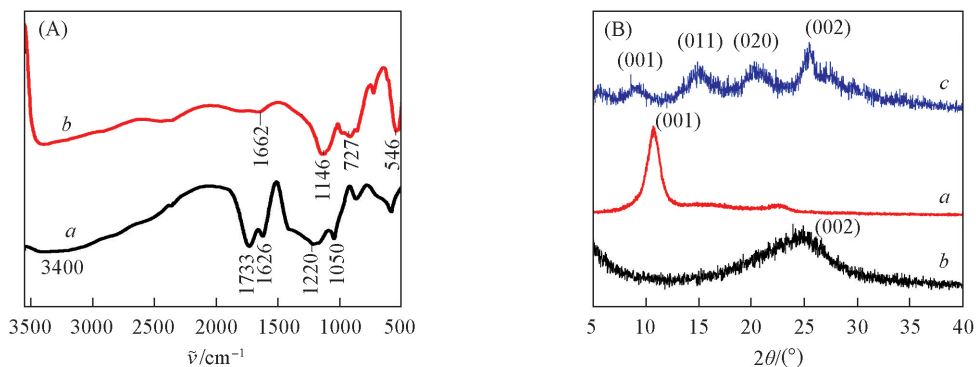


Fig.2 FTIR spectra of GO(a) and G-ODA(b) (A) and XRD patterns of GO(a), G(b) and G-ODA/PANI(c) (B)

2.2.2 表面元素分析 图 3(A) 为 G-ODA 和 GO 的 XPS 全谱图. G-ODA 的 XPS 谱图中还出现了 N 元素的信号峰, 该 N 元素来自 ODA 中的氨基. 对 GO 的  $\text{C}_{1s}$  进行分峰, 可以观察到  $\text{C—C/C=C}$  键、 $\text{C—O}$  键、 $\text{C=O}$  键、 $\text{O—C=O}$  键的结合能分别为  $284.8, 286.8, 287.5$  和  $288.6\text{ eV}$ , 并且 C/O 摩尔比为 2.12, 这说明石墨被氧化<sup>[24,25]</sup>. 图 3(C) 为 G-ODA 的  $\text{C}_{1s}$  XPS 谱图, 对其分峰后可以看到  $\text{C—C}$  键的结合能为  $284.7\text{ eV}$ ,  $\text{C—N}$  键结合能为  $285.8\text{ eV}$ ,  $\text{C—O/C=O}$  键结合能为  $286.7\text{ eV}$ , 环氧基与羧基的峰消失, 说明石墨烯被还原且引入了 N 元素. 图 3(D) 为 G-ODA 的  $\text{N}_{1s}$  分峰图,  $399.0, 399.9, 401.0, 403.6\text{ eV}$  分别对应  $\text{=N—}, \text{—NH—}, \text{—NH}^+ \text{—}$  及  $\text{—NH}_2^+ \text{=}$  的结合能, 这些基团的出现更有力证明了 ODA 已接枝到石墨烯片层上<sup>[26]</sup>.

2.2.3 形貌分析 图 4 为 G-ODA 及 G-ODA/PANI 的 SEM 照片和 TEM 照片. 从图 4(A), (C) 可以看出, 通过氨基化反应得到的 G-ODA 呈多孔的片层结构, 且层间距离较短, 褶皱多, 因而复合面积大, 同时多孔的结构也为聚苯胺的原位聚合提供了更多位点. 对 G-ODA 进行能谱分析, 从图 4(A) 插图可以看出碳、氮元素分布均匀, 证明了石墨烯已接枝成功. 从图 4(B), (D) 可以看出, G-ODA/PANI 的表面保持了 G-ODA 的褶皱片层结构, 并且聚苯胺呈弥散状完全覆盖在石墨烯表面, 利用差量法可得出 G-ODA/PANI 中 PANI 的负载率 (76%) 高于 G/PANI 中 PANI 的负载率 (34%), 从聚合效果上证明了实验的可行性<sup>[27]</sup>.

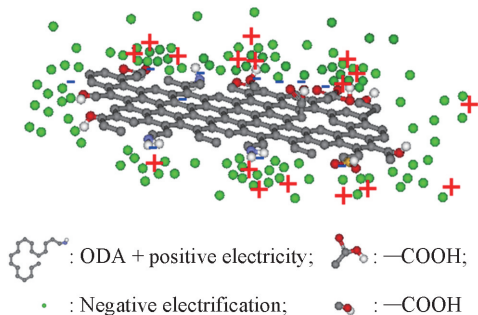
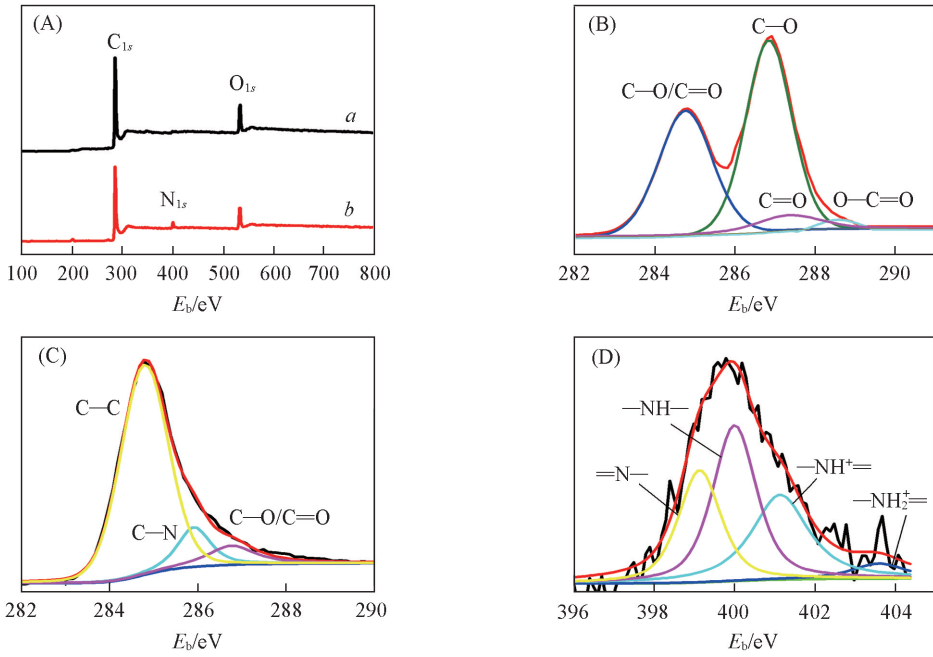
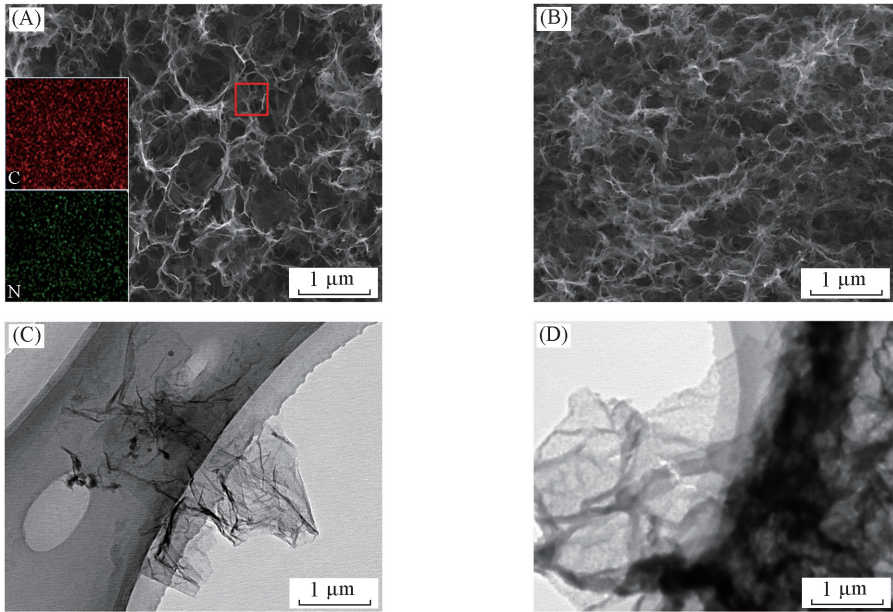


Fig.1 Schematic introduction for G-ODA/PANI





**Fig.3** XPS spectra of GO(*a*) and G-ODA(*b*) (A),  $C_{1s}$  spectra of GO (B),  $C_{1s}$ (C) and  $N_{1s}$ (D) spectra of G-ODA/PANI



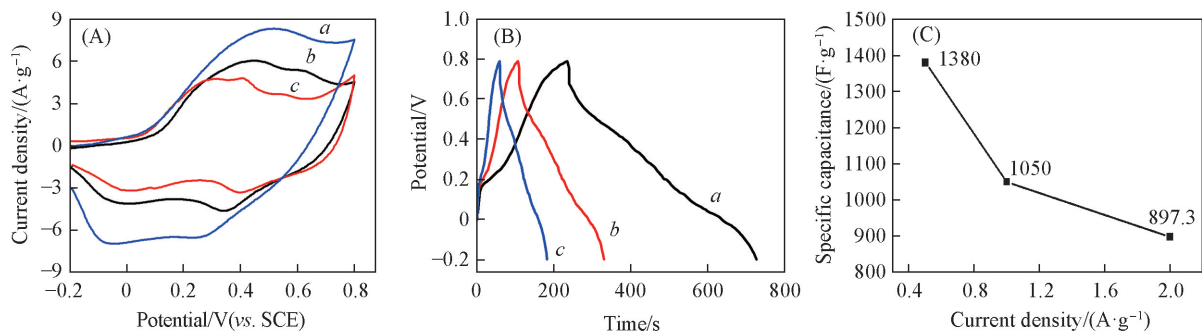
**Fig.4** FESEM(A, B) and TEM(C, D) images of G-ODA(A, C) and G-ODA/PANI(B, D)

The insets in (A) present the distribution of C element and N element in G-ODA.

### 2.3 G-ODA/PANI 复合材料的电化学性能

图 5(A)为纯 PANI 及 G-ODA/PANI 和 G/PANI 复合材料在 1 A/g 电流密度下的循环伏安曲线. G-ODA/PANI 的 CV 曲线具有良好的对称性, 表明其具有较好的可逆性和较高的法拉第电容. 从图 5(A)中还可看出, 纯 PANI, G-ODA/PANI 及 G/PANI 的氧化还原峰位置相近, 表明电极的氧化还原峰主要来源于 PANI, 而 G 的加入使 G-ODA/PANI 和 G/PANI 的总面积增大, 电容量也显著增大<sup>[28]</sup>, 采用 G-ODA 与 PANI 复合时电容增加效果更加显著, 由式(1)计算可知, G-ODA/PANI, G/PANI 和 PANI 的比电容( $C_1$ )分别为 1080, 420, 230 F/g. 图 5(B)为 G-ODA/PANI 在不同电流密度(0.5, 1, 2 A/g)下的恒流充放电曲线. 由式(2)可计算出在 1 A/g 的电流密度下, G-ODA/PANI 的比电容为 1050 F/g,

与 CV 曲线计算结果基本一致, 表明 G-ODA/PANI 的电化学性能较稳定. 图 5(C) 示出了 G-ODA/PANI 复合材料在不同电流密度下的比电容结果. 可见, 随着电流密度的增加, 比电容有所降低, 但 2 A/g 时比电容仍达到 897.3 F/g, 说明其具有良好的倍率特性.



**Fig.5** Cyclic voltammogram curves of G-ODA/PANI (*a*), G/PANI (*b*) and PANI (*c*) at scan rate of 5 mV/s (A), galvanostatic charge-discharge curves of G-ODA/PANI composites at current densities of 0.5 A/g (*a*), 1 A/g (*b*), 2 A/g (*c*) (B) and plot of specific capacitance ( $C_2$ ) vs. current density of G-ODA/PANI (C)

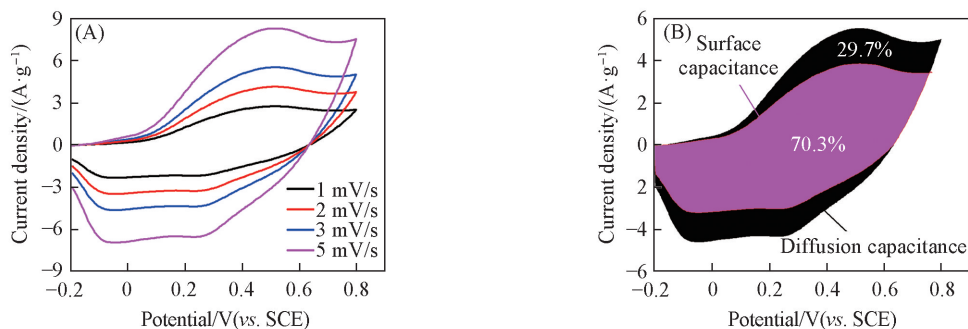
图 6(A) 为 G-ODA/PANI 在不同扫描速率下的 CV 曲线. 由图可知, 随着扫描速率的增加, 曲线的整体形状基本保持不变, 这说明该复合材料具有较好的电化学稳定性. G/PANI 体系的比电容包含石墨烯的双电层电容和聚苯胺的赝电容 2 种. 在以往研究中不能将 2 种储能的贡献分离出来. Dunn 等<sup>[10]</sup>测试了工作电极在不同扫描速率下的 CV 曲线, 并将双电层电容和赝电容的贡献利用下式进行量化处理:

$$I = K_1 v + K_2 v^{1/2} \quad (3)$$

式中:  $I$  代表扫描速率  $v$  (mV/s) 下的电流;  $K_1 v$  为表面双电层电容和赝电容扩散引起的电流;  $K_2 v^{1/2}$  为内部扩散引起的电流;  $K_1, K_2$  为常数. 为便于研究, 将式 (3) 转化为

$$I/v^{1/2} = K_1 v^{1/2} + K_2 \quad (4)$$

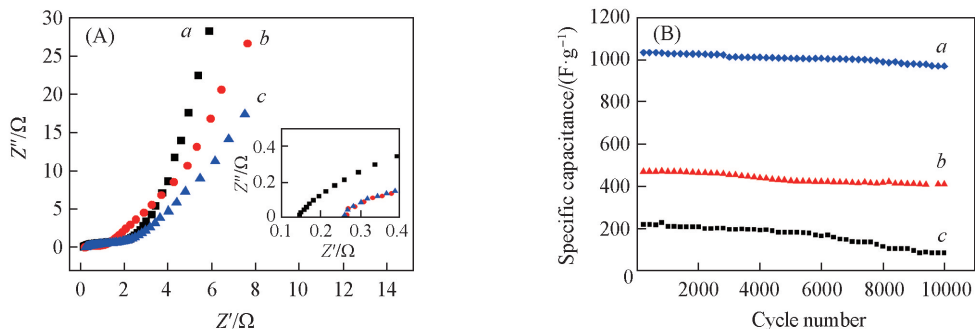
将比电容进行分配, 由图 6(B) 得出表面电容的贡献率为 70.3%, 扩散电容占 29.7%, 说明该复合材料的比电容基本依赖于体系的表面电容. 由于聚苯胺可提供很大部分的赝电容<sup>[29]</sup>, 因此 G-ODA/PANI 获得高比电容的原因在于 G-ODA 负载的 PANI 比未功能化处理石墨烯负载的 PANI 多.



**Fig.6** CV curves of G-ODA/PANI at different scan rates (A) and capacitive charge storage contributions at scan rate of 5 mV/s (B)

图 7(A) 为 PANI, G/PANI 和 G-ODA/PANI 的交流阻抗谱图 (频率范围  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz). 谱线由高频区的半圆弧和低频区的直线构成, 半圆弧与横坐标的交点表示电极材料的内阻. 从图中可以看到, 样品 G-ODA/PANI 的内阻最小, 为  $0.17 \Omega$ , 这是由于在石墨烯/聚苯胺复合电极体系中, PANI 可借助  $\pi$ - $\pi$  相互作用牢固地沉积在石墨烯表面, 降低阻抗, 同时增加石墨烯的电容稳定性<sup>[30]</sup>. 图 7(B) 为 G/PANI, G-ODA/PANI 和 PANI 的循环稳定曲线 (充放电速率 10 A/s). 可见, 在循环测试 10000 周后, 3 个样品的电容保持率分别为 81.2%, 90.8%, 61.4%, 说明十八胺功能化的石墨烯/聚苯胺复合材料

具有较好的循环稳定性. 主要原因是功能化处理后的石墨烯具有较多的活性位点, 且多孔三维石墨烯的双电层电容和聚苯胺生长的赝电容共同作用的效果.



**Fig.7 Electrochemical impedance spectra of G-ODA/PANI (a), G/PANI (b) and PANI (c) in the frequency range of  $10^{-2}$ — $10^5$  Hz(A) and cycling performance of G-ODA/PANI(a), G/PANI(b) and PANI(c) at current density of 10 A/g(B)**

综上所述, 采用简单的原位复合法制备出 G-ODA/PANI 纳米复合电极材料. 通过 FTIR, XRD 和 XPS 等表征手段证明了十八胺已被接枝到石墨烯上; SEM 和 TEM 表征证明了纳米 PANI 较好地裹覆在 G-ODA 表面. 电化学测试结果表明, 在电流密度为 1 A/g 时, G-ODA/PANI 复合材料的比电容为 1080 F/g, 分别为 G/PANI 和纯 PANI 比电容的 2.57 倍和 4.70 倍, 经过 10000 周循环后比电容保持率为 90.8%. 由于功能化石墨烯和聚苯胺间的协同作用, 获得了较好的电化学性能. 该电容器的制作工艺简单, 易操作, 可以进一步在超级电容器方面得到推广和应用.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Zhang Y., Tan Y. W., Stormer H. L., Kim P., *Nature*, **2005**, 438, 1—7
- [ 2 ] Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H. L., *Solid State Comm.*, **2008**, 146(9/10), 351—355
- [ 3 ] Zhu D., Cheng K., Wang Y., Sun D., Gan L., Chen T., Jiang J., Liu M., *Elec. Acta*, **2017**, 224, 17—24
- [ 4 ] Miao L., Duan H., Liu M., Lu W., Zhu D., Chen T., Li L., Gan L., *Chem. Eng. J.*, **2017**, 317, 651—659
- [ 5 ] Memon M. A., Bai W., Sun J., Imran M., Phulpoto S. N., Yan S., Huang Y., Geng J., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2016**, 8(18), 11711
- [ 6 ] Wang L. L., Xing R. G., Zhang B. W., Hou Y., *Acta Phys. Chim. Sinica*, **2014**, 30(9), 1659—1666(汪丽丽, 邢瑞光, 张邦文, 侯渊. 物理化学学报, **2014**, 30(9), 1659—1666)
- [ 7 ] Meng Y. N., Wang K., Zhang Y. J., Wei Z. X., *Adv. Mater.*, **2013**, 25(48), 6985—6990
- [ 8 ] Fu R. R., Luo M., Ma Y. H., Yang S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(8), 1485—1490(付蓉蓉, 罗民, 马永华, 杨顺. 高等学校化学学报, **2016**, 37(8), 1485—1490)
- [ 9 ] Sun J., Zhu Z. Y., Lai J. P., Luo J., Liu X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(3), 581—588(孙军, 朱正意, 赖健平, 罗静, 刘晓亚. 高等学校化学学报, **2015**, 36(3), 581—588)
- [ 10 ] Augustyn V., Simon P., Dunn B., *Ener. & Envir. Sci.*, **2014**, 7(5), 1597—1614
- [ 11 ] Wang J. D., Peng T. J., Xian H. Y., Sun H. J., *Acta Phys. Chim. Sinica*, **2015**, 31(1), 90—98(汪建德, 彭同江, 鲜海洋, 孙红娟. 物理化学学报, **2015**, 31(1), 90—98)
- [ 12 ] Gao Z. Y., Wang F., Chang J. L., Wu D. P., Wang X. R., Wang X., Xu F., Gao S. Y., Jiang K., *Elec. Acta*, **2014**, 133(7), 325—334
- [ 13 ] Kotal M., Thakur A. K., Bhowmick A. K., *ACS Appl. Mater. & Interf.*, **2013**, 5(17), 8374—8386
- [ 14 ] Bulin C., Yu H., Ge X., Xin G., Xing R., Li R., Zhang B., *J. Mater. Sci.*, **2017**, 52(10), 5871—5881
- [ 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 ] Li Z. F., Zhang H., Liu Q., Liu Y., Stanciu L., Xie J., *Carbon*, **2014**, 71(5), 257—267
- [ 17 ] Chen Z. X., Lu H. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(9), 2020—2033(陈仲欣, 卢红斌. 高等学校化学学报, **2013**, 34(9), 2020—2033)
- [ 18 ] Yu H. T., Zhang B. W., Bulin C. K., Li R. H., Xing R. G., *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 36143
- [ 19 ] Liu T., Finn L., Yu M., Wang H., Zhai T., Lu X., Tong Y., Li Y., *Nano Letters*, **2014**, 14(5), 2522—2527
- [ 20 ] Wang Z. L., Xu D., Wang H. G., Wu Z., Zhang X. B., *ACS Nano*, **2013**, 7(3), 2422—2430

- [21] Zhang J., Zhao X. S., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116(9), 5420—5426
- [22] And F. F., Bélanger D., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103(42), 9044—9054
- [23] Hummers W. S., Offeman R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80(6), 1339
- [24] Zhao Z., Sun Y., Dong F., *Nanoscale*, **2015**, 7(1), 15—37
- [25] Bulin C., Guo T., Zhang B. W., Dai Z. A., Yu H. T., Xing R. G., Zi L. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(2), 217—224  
(布林朝克, 郭婷, 张邦文, 戴志安, 俞慧涛, 邢瑞光, 资卢雄. 高等学校化学学报, **2017**, 38(2), 217—224)
- [26] Gao Z. Y., Wang F., Chang J. L., Wu D. P., Wang X. R., Wang X., Xu F., Gao S. Y., Jiang K., *Elec. Acta*, **2014**, 133(7), 325—334
- [27] Li X. L., Liu Y. F., Guo W., Chen J. J., He W. X., Peng F. F., *Elec. Acta*, **2014**, 135(22), 550—557
- [28] Ruoff R. S., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(10), 3272
- [29] Perrin F. X., Phan T. A., Nguyen D. L., *Eur. Polym. J.*, **2015**, 66, 253—265
- [30] Li Z. F., Zhang H. Y., Liu Q., Liu Y. D., Stanciu L., Xie J., *Carbon*, **2014**, 71(5), 257—267

## Preparation and Performance in Supercapacitor of Three-dimensional Functionalized Graphene/polyaniline Freestanding Electrode Materials<sup>†</sup>

LI Xuehang<sup>1</sup>, YU Huitao<sup>1</sup>, WANG Weiren<sup>1</sup>, BULIN Chaoke<sup>1</sup>,  
XIN Guoxiang<sup>1</sup>, ZHANG Bangwen<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, 2. Instrumental Analysis Center,  
Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

**Abstract** Three dimensional graphene (3D-G) was prepared by hydrothermal method, in which graphene layer increased the electron transfer within the channels. Octadecylamine (ODA) functionalized graphene/polyaniline (G-ODA/PANI) was prepared by the modification of reduced graphene materials with ODA and *in situ* polymerization of aniline on the surface of G-ODA. Structure, electrochemical properties and the specific capacitance contribution of the materials were analyzed. The results showed that the contribution of capacitor electrode material was originated from the pseudocapacitive properties of polyaniline. The specific capacitance of G-ODA/PANI electrode reached 1080 F/g at current density of 1 A/g, 2.57 times as high as that of graphene/polyaniline (G/PANI) electrode material. It also had a great increase in cycle stability, and the capacity retention rate was 90.8% after 10000 cycle times, increased by 9.6% compared with G/PANI.

**Keywords** Functional graphene; Polyaniline; Amination; *In situ* polymerization; Supercapacitor

(Ed.: S, Z, M)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.51164026) and the Innovation Fund of Inner Mongolia University of Science and Technology, China (No.2016QDL-B01).