

## 聚3,4-乙烯二氧噻吩/石墨烯/钛电极的制备及其电化学性能

高素华 沈浩德 李红姬\*

(天津理工大学化学化工学院, 天津 300384)

**摘要:**采用直流电弧等离子体喷射化学气相沉积法把石墨烯生长在钛(Ti)基底上,并采用电化学氧化聚合法在石墨烯表面沉积聚3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT),由此构造PEDOT/石墨烯/Ti电极。形貌及结构表征结果表明,电聚合200圈以上的PEDOT呈线状或泡沫状且均匀分布于石墨烯表面。电化学性能测试结果表明,PEDOT/石墨烯/Ti电极具有高的比电容和库伦效率;其电聚合次数为400圈时,与PEDOT/Ti电极相比,比电容提高42倍,其最大电势窗口可达1.4 V,而在0~1.2 V电势窗口范围内,扫描速度为10 mV·s<sup>-1</sup>时,比电容可达到269.6 mF·cm<sup>-2</sup>。

**关键词:**石墨烯;电极;化学气相沉积;电化学

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)07-1176-07

DOI:10.11862/CJIC.2019.116

## Preparation and Electrochemical Properties of Poly(3,4-ethylenedioxothiophene)/Graphene/Ti Electrode

GAO Su-Hua SHEN Hao-De LI Hong-Ji\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** Poly(3,4-ethylenedioxothiophene) (PEDOT)/graphene/Ti electrodes were synthesized via the two-step method. The graphene was grown on Ti substrate by the direct current arc plasma jet chemical vapor deposition technique, and PEDOT was deposited on the surface of graphene by electrochemical oxidation polymerization. The PEDOT layers with nanowires or foam morphologies were synthesized by adjusting the polymerization cycles. The fabricated PEDOT/graphene/Ti electrodes demonstrated high specific capacitance and good coulombic efficiency in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl electrolyte. The maximum potential window of the 400-cycle PEDOT/graphene/Ti electrode was 1.4 V. The specific capacitance calculated from the CV curve at a scan rate of 10 mV·s<sup>-1</sup> was about 269.6 mF·cm<sup>-2</sup> (0 to 1.2 V). The specific capacitance of the 400-cycle PEDOT/graphene/Ti electrode was calculated to be 42 times larger than the PEDOT/Ti electrode.

**Keywords:** graphene; electrodes; chemical vapor deposition; electrochemistry

## 0 引言

超级电容器是一种基于电化学反应原理运行的绿色储能器件<sup>[1-2]</sup>。超级电容器常用电解液包括有机电解液、离子液体及水系电解液,其中水系电解

液具有电导率高、不可燃的优势。水系超级电容器通常以酸、碱及中性盐等作为电解液,其中中性盐溶液更具安全性。水系超级电容器具有高的功率密度,但与锂离子电池等相比,因电势窗口较小,具有能量密度低的缺点,这也是限制水系超级电容器在

收稿日期:2019-01-18。收修改稿日期:2019-03-15。

天津市自然科学基金(No.17JCZDJC32600)资助项目。

\*通信联系人。E-mail:hongili@yeah.net

信息、交通领域进一步应用的主要原因<sup>[3]</sup>。

石墨烯是一种新型二维碳材料,表现为六角型蜂巢晶格的平面结构,其不仅电导率高、比表面积大,更具有较好的机械、化学稳定性,是目前电化学储能装置开发中备受关注的电极材料之一<sup>[4-5]</sup>。但储能器件中经常使用的石墨烯大多是湿法制备的,因这类石墨烯经过强酸及强氧化剂中长时间渗透和剥离过程而形成,即便进行了还原,其氧缺陷的含量非常高,且难以控制作为电极时的形态<sup>[6]</sup>。化学气相沉积法可以直接在金属基底上取向生长石墨烯,使得石墨烯成核时垂直于基底生长,待生长一定高度后由于轻薄自然形成三维多孔结构<sup>[7]</sup>。这不仅可以进一步利用石墨烯片较大的表面积,还可以减少氧缺陷的引入量,由此保证其接近理想状态的电学性能,进一步提升其电化学性能。聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)是一种导电聚合物,具有较好的导电性、化学稳定性,尤其用其构造的纳米形态和结构,不仅可以贡献高的离子吸附量,还可以加快电子的转移,已成为有前景的赝电容电极材料<sup>[8-9]</sup>。

因此,采用化学气相沉积法(CVD)和电沉积技术相结合的方法制备 PEDOT/石墨烯/钛电极,考察电沉积次数对 PEDOT/石墨烯/钛电极电容性能的影响,并分析电势窗口、扫描速率对其作为水系电容器电极时的比电容的影响,以获得具有高比电容、宽电势窗口的超级电容器电极材料。

## 1 实验部分

### 1.1 电极制备方法

首先,采用直流电弧等离子体喷射 CVD 设备在尺寸为 2 cm×1 cm 的钛(Ti)基底上制备石墨烯,具体操作步骤为:将打磨且清洗好的钛片放入 CVD 设备的反应室内,关闭腔室、抽取真空至 1 Pa 以下;通入 2 mL·min<sup>-1</sup> 氢气和 1.5 mL·min<sup>-1</sup> 氩气并施加磁控电压,再通入 200 mL·min<sup>-1</sup> 甲烷,使腔压稳定在 3 000 Pa,温度达到 1 000 ℃左右后,开始生长石墨烯 10 min,关闭设备,等待自然冷却后取样,获得石墨烯/Ti 电极。

接着,石墨烯/Ti 为工作电极,铂片为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,构造三电极体系并插入 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 KCl 和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 3,4-乙烯二氧噻吩的混合溶液中,以扫描速度 100 mV·s<sup>-1</sup>,在 -0.4~1.8 V 范围内连续电聚合 5~400 个循环。接着,用超纯水冲洗电极并进行干燥,获得沉积次数不同的

PEDOT/石墨烯/Ti 电极。石墨烯/Ti 电极浸入电解液中沉积 PEDOT 的面积为 1 cm×1 cm。对于沉积了 400 圈的 PEDOT/石墨烯/Ti 电极简称为 PEDOT/石墨烯/Ti 电极。

### 1.2 表征与测试

采用德国 Carl Zeiss 公司的 MERLIN Compact 场发射扫描电镜(SEM)观察了石墨烯和 PEDOT 的形貌,工作电压为 10 kV。石墨烯的微观形貌由日本 JEOL 公司的 JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)观测得到,其工作电压为 200 kV。采用日本 Rigaku 公司的 D/Max2500/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)进行了物相与结构分析,测试电压为 40 kV,电流为 40 mA,辐射源为 Cu 靶  $K\alpha$  射线( $\lambda=0.154\text{ }1\text{ nm}$ ),扫描速率为  $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描范围为  $10^\circ\sim110^\circ$ 。日本 HORIBA Scientific 型 Raman 光谱仪用于石墨烯结构分析,激发波长  $\lambda=532\text{ nm}$ 。利用美国 EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品表面元素的价态、含量进行分析,激发源为单色  $Al\text{ }K\alpha$  射线。利用德国 Bruker 公司 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)采取 KBr 压片法对 PEDOT/石墨烯样品进行结构分析。

石墨烯/Ti 及 PEDOT/石墨烯/Ti 作为工作电极,铂片作为对电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极,构造三电极体系,连接 CHI660E(上海辰化)电化学工作站进行循环伏安(CV)和充放电(GCD)曲线测试。电解液是浓度为 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 KCl 水溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯的微观形貌与结构分析

图 1(a,b)是石墨烯/Ti 电极的 SEM 图。该电极的石墨烯部分由大量的薄而透明的片状石墨烯构成。这些石墨烯片因垂直于基片生长,裸露了大量的面与边,且石墨烯片相互交错形成了三维的多孔结构(图 1a),这显然增大了与电解液的接触面积,为沉积 PEDOT 提供了大量的成核位点。由石墨烯/Ti 的截面 SEM 图(图 1b)可知,该样品上石墨烯覆盖的厚度约 15  $\mu\text{m}$  左右。图 1c 是石墨烯的 TEM 图,该图进一步证实 SEM 图中显示的石墨烯的形貌特征。图 1d 是石墨烯的 HRTEM 图。由图可见,晶格条纹间距为 0.34 nm,对应石墨烯的(002)晶面间距,而大部分石墨烯片是由 2~5 层的碳原子层构成的,可见这些石墨烯片属于少层石墨烯。

图 2a 为石墨烯/Ti 电极的 XRD 图。该样品的

XRD图显示了Ti、TiC及石墨三种相的衍射峰。基底Ti的特征峰位于 $63.6^\circ$ 和 $77.02^\circ$ 处，分别对应于Ti的(110)和(201)晶面(PDF No.89-5009)。在衍射角为 $36.72^\circ$ 、 $42.56^\circ$ 、 $61.32^\circ$ 、 $73.2^\circ$ 及 $91.66^\circ$ 处出现的尖峰分别对应于TiC的(111)、(200)、(220)、(311)及(400)晶面的衍射特征峰(PDF No.02-1179)，这是由生长石墨烯的过程中Ti基底的表面先碳化引起的<sup>[10]</sup>。此外，在衍射角为 $26.94^\circ$ 处出现了对应于石墨(002)晶面的衍射特征峰(PDF No.23-0064)，表示在Ti基底上成功生长了石墨烯。

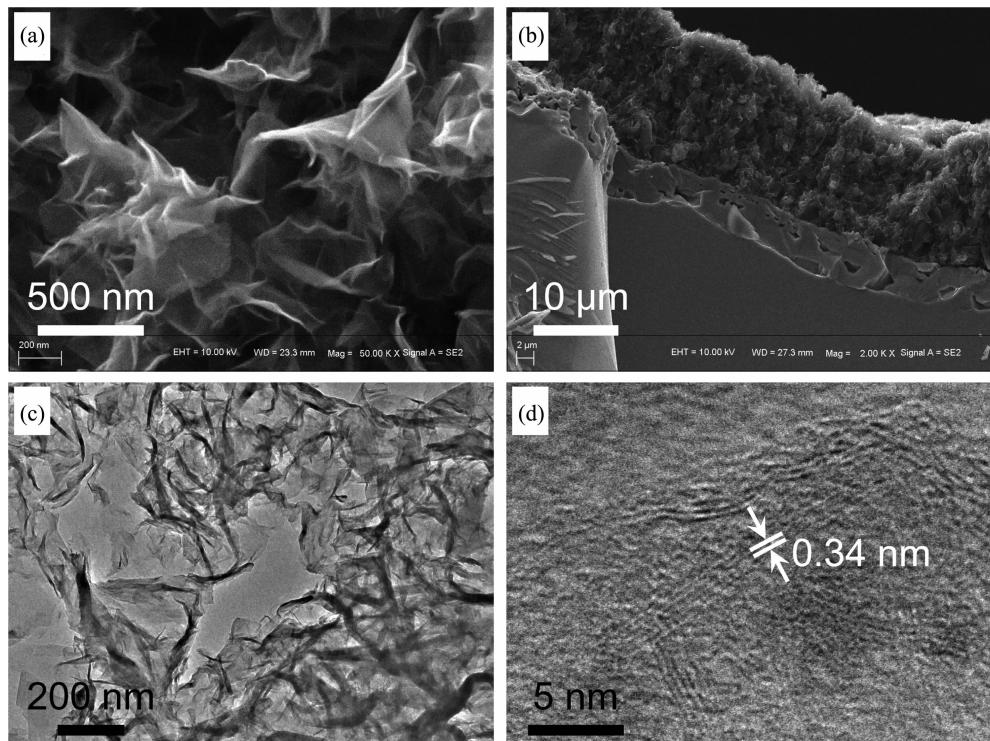


图1 石墨烯/Ti电极的SEM(a, b), TEM(c)和HRTEM(d)图

Fig.1 SEM (a, b), TEM (c) and HRTEM (d) images of graphene/Ti electrode

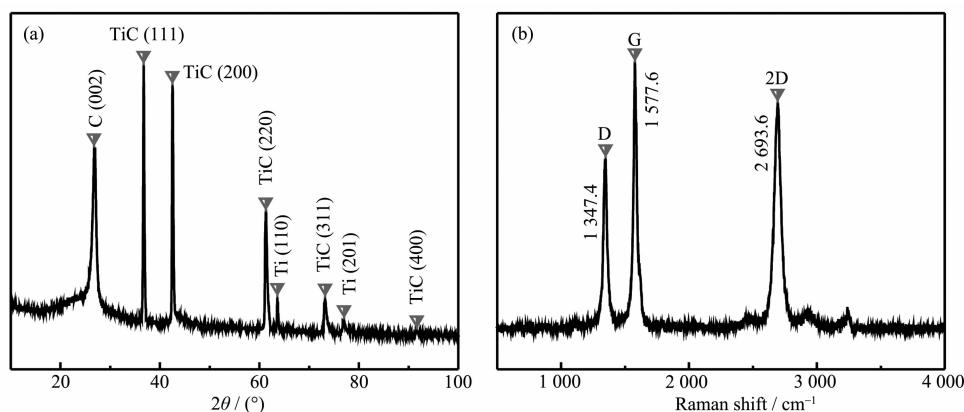


图2 石墨烯/Ti电极的XRD图(a)与Raman光谱(b)

Fig.2 XRD pattern and Raman spectrum of graphene/Ti electrode

图2b显示了石墨烯/Ti电极的Raman谱。谱图里共出现了3个尖锐特征峰，分别位于 $1\ 347.36$ 、 $1\ 577.64$ 、 $2\ 693.6\text{ cm}^{-1}$ 处，这些峰依次对应碳材料的D峰、G峰及2D峰<sup>[11-12]</sup>。由图可见，2D和G峰的积分面积强度比值近似为1.1，2D峰的对称性较高，可见石墨烯属于一种少层石墨烯，品质较高。另外，D峰与杂质、无定型碳及混乱程度相关，如此高强度D峰显然与石墨烯垂直生长在Ti基底上形成多孔结构且裸露了大量的边和面有关。

## 2.2 PEDOT/石墨烯的形貌与结构分析

采用 SEM 表征了 PEDOT/石墨烯电极的表面形貌,如图 3 所示。电聚合 200 圈后 PEDOT 呈现了类似于颗粒结集的线状纳米形态(图 3a),当电聚合次数增加到 400 圈后这种结构转变为泡沫状形态(图 3b,c)。对比 400 和 100 圈样品的 SEM 图可知,沉积 100 圈时(图 3d),PEDOT 沉积于石墨烯片的表面,而沉积了 400 圈后(图 3c)形成了泡沫状 PEDOT 独立层。PEDOT 是一种导电聚合物,纳米尺度 PEDOT 具有大的电活性表面积,其分布于石墨烯层且形成 PEDOT 独立层后,二者可起到协同增强性

能的作用。

图 4a 为 PEDOT/石墨烯的 FTIR 光谱图。对于该样品,在 1 539、1 456 和 1 322 cm<sup>-1</sup> 处,分别出现了 C=C 不对称及对称伸缩振动峰及噻吩环的 C-C 振动峰。另外,在 1 259、1 091 和 1 020 cm<sup>-1</sup> 处出现了 C-O-C 的伸缩振动峰,而且在 660 cm<sup>-1</sup> 处可以观察到来至噻吩环的 C-S-C 振动峰<sup>[13]</sup>。图 4b 为 PEDOT/石墨烯的 XPS 全谱图。图中显示样品含 C、O、S 等元素,这 3 种元素的含量分别为 58.54%、31.48%、7.59%(n/n);其中,164、228、286 及 532 eV 处的峰分别对应于 S2p、S2s、C1s、O1s 峰<sup>[14]</sup>。元素 C

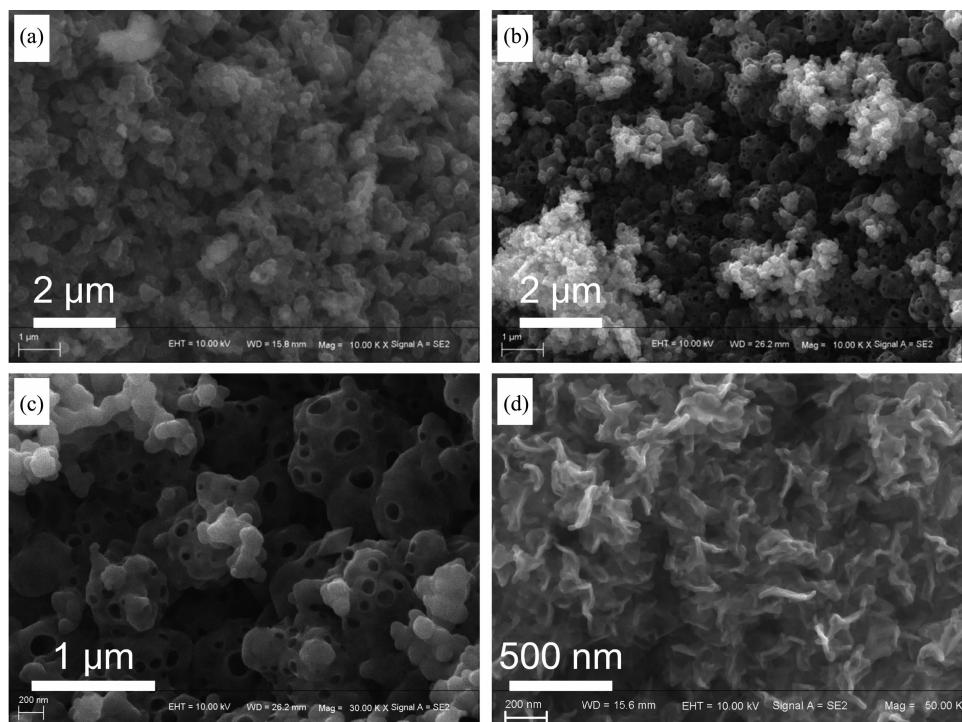


图 3 沉积数为 200 (a)、400 (b, c) 及 100 圈(d)的 PEDOT/石墨烯/Ti 电极的 SEM 图

Fig.3 SEM images of PEDOT/graphene/Ti electrodes following electropolymerization for 200 (a), 400 (b, c) and 100 (d) cycles

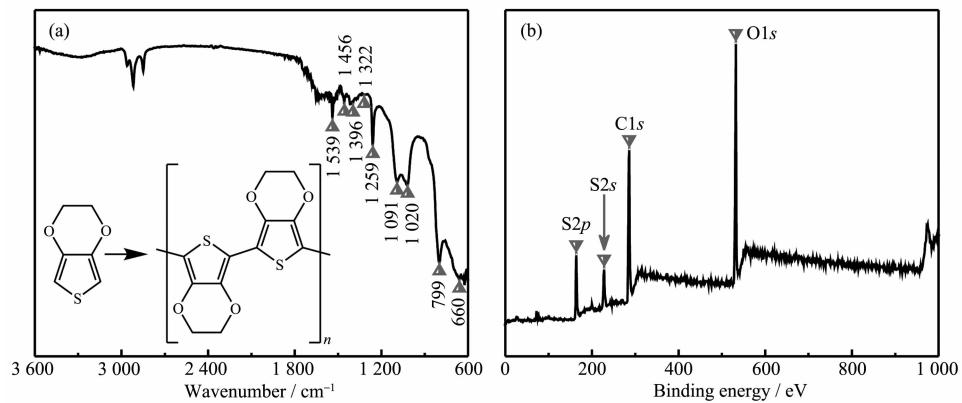


图 4 PEDOT/石墨烯的 FTIR (a) 及 XPS (b) 谱图

Fig.4 FTIR (a) and XPS (b) spectra of the PEDOT/graphene

主要来至石墨烯,元素S和O主要来至PEDOT。由此可见,采用电化学方法成功聚合了PEDOT,由此构造了PEDOT/石墨烯电极。

### 2.3 PEDOT/石墨烯的电化学性能分析

图5比较了石墨烯/Ti电极及不同沉积圈数下制得的PEDOT/石墨烯/Ti电极的CV曲线。石墨烯/Ti电极的面积比电容非常小,但以其为骨架电聚合PEDOT后,比电容迅速提升,电聚合400个循环的PEDOT/石墨烯/Ti电极具有高的比电容,为石墨烯/Ti电极的42倍左右,说明该复合电极作为电容器电极具有较高的应用价值。另外,在聚合75~100圈时,比电容呈现了下降的趋势。开始沉积PEDOT

时,其以纳米粒子的形态分布于石墨烯片上,但随着沉积次数的增加,完全覆盖了每一个石墨烯片(图3d),因PEDOT的电学性能比石墨烯差,比电容呈现了下降趋势,但进一步提高沉积次数后,又开始形成纳米形态的PEDOT独立层,这就又提高了样品的比电容。图5c是PEDOT/Ti和PEDOT/石墨烯/Ti电极的CV曲线。当PEDOT沉积次数均为400圈时,石墨烯的存在会大幅提升比电容,这进一步证实了垂直生长的三维石墨烯纳米片对PEDOT电聚合的支撑骨架及形态控制作用。

图6a为使用PEDOT/石墨烯/Ti电极(PEDOT沉积400圈)在不同的电势窗口范围内以扫描速度

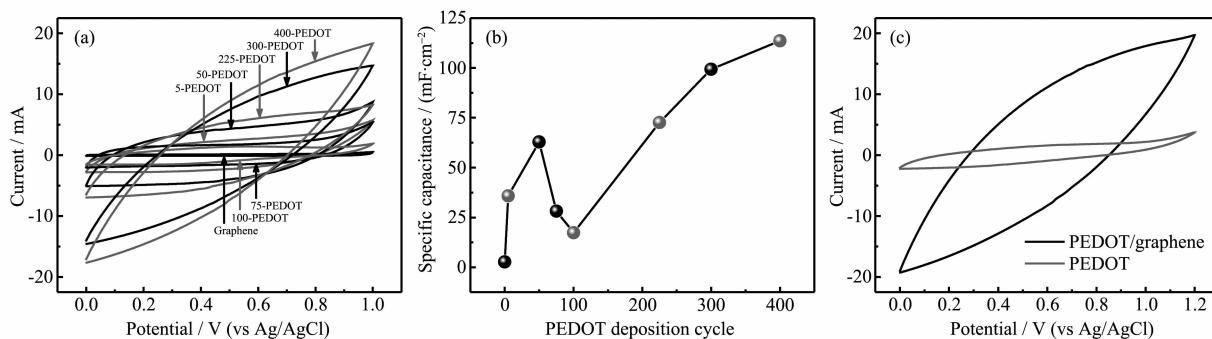


图5 (a) 石墨烯/Ti 和不同沉积次数 PEDOT/石墨烯/Ti 电极的 CV 曲线; (b) PEDOT 沉积次数与比电容的关系;  
(c) 沉积 400 圈的 PEDOT/石墨烯/Ti 与 PEDOT/Ti 电极的 CV 曲线

Fig.5 (a) CV curves of graphene/Ti and different PEDOT/graphene/Ti electrodes in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl solution at a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>; (b) Specific capacitances of electrodes for various PEDOT deposition cycles; (c) CV curves of the PEDOT/Ti and PEDOT/graphene/Ti electrodes after electropolymerization for 400 cycles

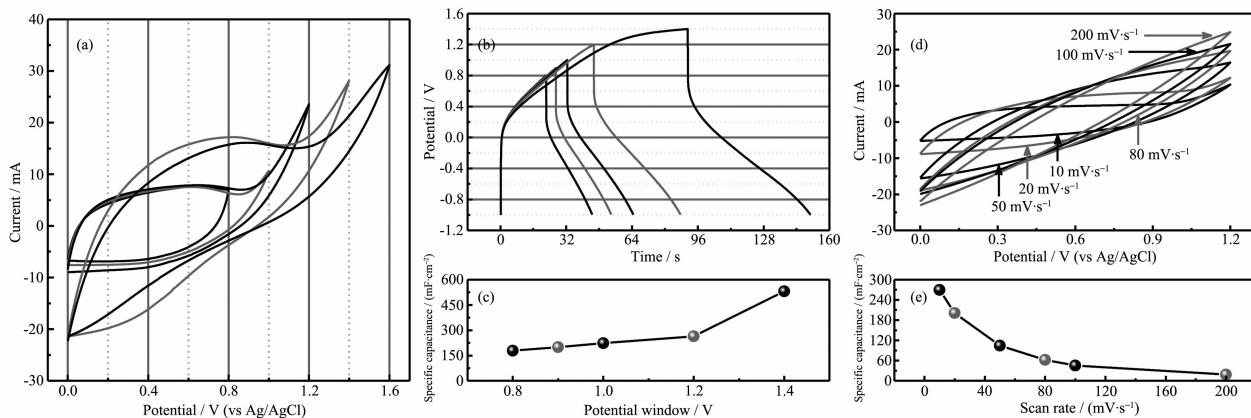


图6 PEDOT/石墨烯/Ti 电极在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl 溶液中的电化学性能: (a) 在不同的电位范围内以 50 mV·s<sup>-1</sup> 记录的 CV 曲线; (b) 在不同的电位范围内以 10 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度记录的 GCD 曲线; (c) 电势窗口与比电容的关系; (d) 以不同的扫描速率记录的 CV 曲线; (e) 扫描速率与比电容的关系

Fig.6 Electrochemical properties of PEDOT/graphene/Ti electrodes in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl solution: (a) CV curves at different potential windows (50 mV·s<sup>-1</sup>); (b) GCD curves in different potential windows at a current density of 10 mA·cm<sup>-2</sup>; (c) Specific capacitances from the GCD curves; (d) CV curves at different scan rates; (e) Specific capacitances at different scan rates

$50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  测试的 CV 曲线。在电势窗口为 0~0.8 V 范围内, 曲线具有近似矩形形状并且对称性好, 表示离子在电极表面的吸附与解附作用为主; 随着电势窗口的增加, 曲线围成的面积明显增大, 且 CV 曲线的矩形形态向三角形演变。这是因为出现了氯(Cl)掺杂 PEDOT 的法拉第行为, 即赝电容占据了主导地位。赝电容是电势依赖电荷积累和释放过程。提升高电势会使溶剂离子掺入 PEDOT, 即在 KCl 电解液中提升高电势会引发氯离子掺入 PEDOT 的氧化还原反应, 这进一步提升氧化还原电流, 即增大曲线围成的面积<sup>[15-16]</sup>。图 6b 为选择不同电势窗口以  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度测试的 GCD 曲线。由图 6c 可见, 当电势窗口从 0.8 V 增加到 1.4 V 时, 比电容值从  $178.4 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  增大到  $531.1 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 可见该电极的电势窗口可以达到 1.4 V, 这有利于提高电容器的能量密度。然而, 高电势超过 1.2 V 后, 进一步提高电势会伴随析氧反应, 所以选择 1.2 V 电势范围进行了下一步实验。

进一步考察了扫描速率对 PEDOT/石墨烯电化学性能的影响。图 6d 为使用 PEDOT/石墨烯电极在不同扫描速率下采集的 CV 曲线。图 6e 为 PEDOT/石墨烯电极材料在不同扫描速率下的比电容。从图中可以看出, 随着扫描速率的不断提高, CV 曲线的形状逐渐改变, 而样品的比电容值也随之下降。这是由于高的扫描速率下, 离子的运动速率过快, 而电解液扩散及渗透速率又无法跟进, 这使得电极材料的利用率降低<sup>[17]</sup>。由图可见, 在扫描速率为  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时, PEDOT/石墨烯电极的比电容值最大, 达到了  $269.6 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

图 7 是 PEDOT/石墨烯/Ti 电极在 0~1.2 V 电压范围内的库伦效率曲线。如插图所示, 以  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流进行 5 000 圈的 GCD 循环测试时, 随着循环次数的增加, 库伦效率的变化幅度逐渐增加, 但库伦效率保持率为 99.4%~100%, 说明该电极具有较好的库伦效率。

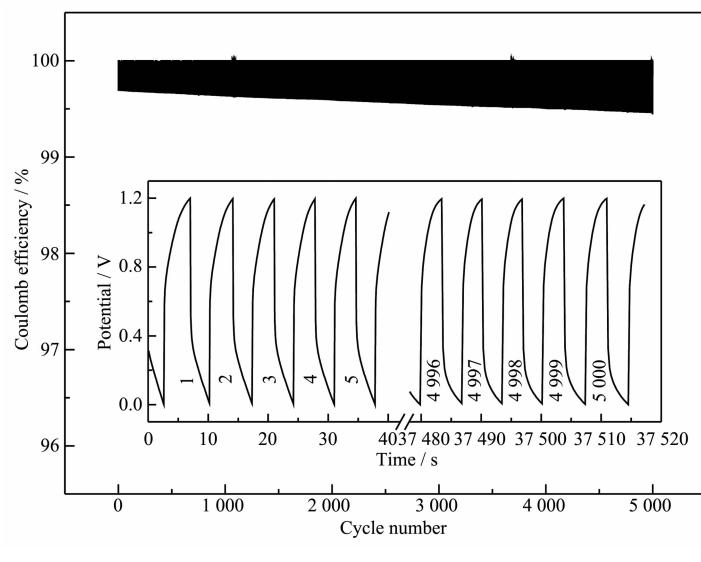


图 7 PEDOT/石墨烯/Ti 电极的库伦效率  
Fig.7 Coulombic efficiency of PEDOT/graphene/Ti electrode

### 3 结 论

通过化学气相沉积法在钛基底上垂直生长了石墨烯, 并在石墨烯表面电聚合 PEDOT, 获得了 PEDOT/石墨烯/Ti 电极, 表征了形貌、结构及成分, 并分析了该复合电极的电容性能。研究表明: 三维多孔状石墨烯纳米片层为 PEDOT 的形成提供生长

位点, 并作为骨架支撑了 PEDOT 层; 大量的石墨烯纳米片与 PEDOT 展现了协同增效作用, 兼具双电层和赝电容特征; PEDOT/石墨烯/Ti 电极的比电容是 PEDOT/Ti 电极的 42 倍, 而其最高比电容达到  $269.6 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  (电位扫描速度为  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )。表明 PEDOT/石墨烯/Ti 电极作为超级电容器电极材料具有较大的潜能。

## 参考文献:

- [1] Manjakkal L, Núez C G, Dang W T, et al. *Nano Energy*, **2018**,**51**:604-612
- [2] Wang F X, Wu X W, Yuan X H, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**(22):6816-6854
- [3] LANG Jun-Wei(郎俊伟), ZHANG Xu(张旭), WANG Ru-Tao(王儒涛), et al. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, **2017**,**23**(5):507-532
- [4] Yang Z F, Tian J R, Yin Z F, et al. *Carbon*, **2019**,**141**:467-480
- [5] Wang P, Li C Y, Wang W G, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2018**,**29**(4):612-615
- [6] Zhao T K, Ji X L, Bi P, et al. *Electrochim. Acta*, **2017**,**230**:342-349
- [7] Shen H D, Li H J, Li M J, et al. *Electrochim. Acta*, **2018**,**283**:410-418
- [8] LI Hui-Hua(李会华), GE You(葛优), ZHU Hong-Li(朱红丽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2018**,**34**(10):1799-1807
- [9] LIU Xiao-Xiao(刘晓晓), WANG Yuan-Yuan(王媛媛), DU Hai-Yan(杜海燕), et al. *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, **2018**,**34**(2):76-80,87
- [10] Fu C, Li M J, Li H J, et al. *Mater. Sci. Eng. C*, **2017**,**72**:425-432
- [11] Patil S J, Kim J H, Lee D W. *J. Power Sources*, **2017**,**342**:652-665
- [12] He C G, Qiu S Q, Sun S, et al. *Energy Environ. Mater.*, **2018**,**1**(2):88-95
- [13] Sun D F, Li H J, Li M J, et al. *Sens. Actuators B*, **2018**,**259**:433-442
- [14] LIU Fen(刘芬), ZHAO Zhi-Juan(赵志娟), QIU Li-Mei(邱丽美), et al. *Analysis of Testing Technology and Instruments(分析测试技术与仪器)*, **2009**,**15**(1):1-17
- [15] Ihalainen P, Maattanen A, Mattinen U, et al. *Thin Solid Films*, **2011**,**519**:2172-2175
- [16] Seki Y, Takahashi M, Takashiri M, et al. *Org. Electron.*, **2018**,**55**:112-116
- [17] FANG Zhen-Bin(方振斌), JU Zhao-Yan(鞠兆岩), ZHANG Xiang(张翔), et al. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.(材料科学与工程学报)*, **2018**,**36**(5):810-814,833