

http://pmse.scu.edu.cn

Pickering乳液模板法制备石墨烯/聚苯胺空心微球及其在超级电容器中的应用

李伟, 王艺晨, 王瑶琪, 张颖, 罗静

(合成与生物胶体教育部重点实验室 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以离子液体(IL-NH₂)对氧化石墨烯进行修饰,得到离子液体修饰的还原氧化石墨烯(rGO-IL),将其作为颗粒乳化剂稳定含有苯胺单体的油相,制备稳定均匀的Pickering乳液,然后通过引发苯胺单体聚合得到石墨烯/聚苯胺空心微球。离子液体的引入不仅可以调节Pickering乳化剂的润湿性,还能避免降低材料的电导率。通过控制IL-NH₂对石墨烯的修饰程度调节了rGO-IL的润湿性,并探究了rGO-IL的润湿性、浓度以及乳化时的油水比对Pickering乳液性质的影响。利用超景深三维显微镜观察了rGO-IL稳定的Pickering乳液状态;利用傅里叶变换红外光谱仪、拉曼光谱仪和扫描电子显微镜对所得石墨烯/聚苯胺空心微球的化学结构和形貌进行了观察;利用循环伏安法与恒流充放电法对空心微球的电容性能进行了探究。结果显示,石墨烯/聚苯胺空心微球比电容可以达到451.8 F/g,是二维石墨烯/聚苯胺材料的近2倍(227 F/g);另外空心微球表现出良好的倍率性能,当电流密度从0.5 A/g增加至10 A/g时,其电容保持率高达92.4%,远高于二维材料的46.5%。

关键词: Pickering乳液; 石墨烯; 聚苯胺; 空心微球; 超级电容器

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2023)02-000

超级电容器作为一种新型储能装置,因其具有功率密度高、能量密度高、循环稳定性优异等优点而受到了广泛的关注^[1,2]。根据超级电容器电极材料的储能机理不同,主要分为双电层电容器和赝电容器。双电层电容器电极材料主要为具有大比表面积的碳材料,其中石墨烯具有高导电性、大比表面积和出色的力学性能而得到广泛研究,然而其能量密度较低且比电容有限,这极大地限制了其在超级电容器中的应用^[3]。赝电容器电极材料在充放电过程中会发生氧化还原反应,价态在充放电过程中会发生变化,其中聚苯胺(PANI)具有优越的电容特性和低成本,被认为是最有前途的赝电容器电极材料。然而,在充电/放电过程中,PANI会经历体积膨胀和收缩,导致PANI结构破裂和电容的快速衰减^[4,5]。因此,可以通过将不同储能机理的材料复合,同时利用2种储能机理,产生协同效应,弥补单

一材料各自的不足,在不牺牲高功率密度的前提下有效提高电容器的电容,从而提高超级电容器的能量密度,同时保持其出色的循环稳定性。

不论是双电层电容还是赝电容材料,都需要尽可能大的电活性面积来保证应有的电容性能,而二维片状材料,尤其是石墨烯这类具有 π - π 作用的片状材料极易发生堆叠,进而导致表面积的大幅下降,使材料的电容性能远达不到理想状态^[6]。而三维空心结构不仅较二维材料具有更高的比表面积,而且自支撑的空心结构能够有效避免片状材料发生的堆叠,稳定的大比表面积增加了电极与电解质的有效接触面积,带来了更多的活性位点、更快的离子/电子迁移速率以及更高的循环稳定性^[7-9]。例如,Liu等^[10]使用聚苯乙烯微球作为硬模板,磺化之后在微球表面吸附一层苯胺,苯胺聚合之后去除模板得到空心微球,通过静电吸附包裹上一层氧化石

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0037

收稿日期:2022-05-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51873080)

通讯联系人:罗静,主要从事功能胶体粒子的构筑与应用研究,E-mail: jingluo19801007@126.com

墨烯片, 电化学还原得到石墨烯/聚苯胺空心微球; Luo 等^[10]以聚苯乙烯为模板, 利用带负电荷的还原氧化石墨烯(rGO)与带正电荷的 PANI, 通过层层自组装法制备了 rGO-PANI 多层封装的聚苯乙烯球, 最后用四氢呋喃去除聚苯乙烯核, 制备了 rGO-PANI 杂化空心球, 使用这种方法制备得到的电极具有用于电解质通路的多孔结构, 提高了电极的比电容和能量密度。然而上述这些方法均涉及到硬模板的去除, 通常需要经过高温烧结或使用强腐蚀性溶剂刻蚀, 过程复杂繁琐、耗时耗能, 而且容易发生安全事故。

与硬模板法相比, 软模板制备空心微球的方法更加温和。近年来, Pickering 乳液聚合作为“软模板”法的代表, 成为制备空心微球研究领域的热点。目前已报道利用 SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 等粒子作为 Pickering 乳化剂来制备无机/聚合物空心微球材料^[12-14]。其中, 氧化石墨烯(GO)含有大量的亲水官能团, 包括在面上存在的环氧基团、羰基、羟基以及在边缘处存在的羧基等, 这些亲水性的基团与疏水的碳骨架同时存在, 致使 GO 具有一定的油水两亲性, 可以组装在油水界面来稳定 Pickering 乳液^[15-17]。在本课题组之前的工作中, 使用磺化石墨烯作为 Pickering 乳化剂制备了石墨烯/聚苯胺复合空心微球^[18,19], 磺化能够调节石墨烯的亲疏水性, 使还原后的氧化石墨烯不至于因为过于疏水而无法稳定含有苯胺的油相。由于静电作用, 苯胺会被吸

附在磺化石墨烯表面, 从而受过硫酸铵引发而发生界面聚合, 再去掉中心油相后即得到石墨烯/聚苯胺复合空心微球, 整个过程简便高效快捷, 阐释了一种制备石墨烯/聚苯胺空心微球的新途径, 但是由于磺化石墨烯较低的电导率, 所得结果仍不够理想。

因此, 本文采用离子液体修饰石墨烯, 在调节其亲疏水性的同时不降低石墨烯的电导率, 然后将其作为 Pickering 乳化剂来稳定含有苯胺的油相, 在水相中加入引发剂使得苯胺在油水界面处聚合, 移除油相之后得到石墨烯/聚苯胺空心微球。制备过程如图 1 所示, 本文系统研究了离子液体对石墨烯的改性程度、乳化剂浓度、油水比对乳液稳定性以及空心微球形貌的影响, 同时考察了聚苯胺含量及其中空结构对空心微球电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

石墨粉: 碳含量 99.95%, 分析纯, 购于阿拉丁试剂有限公司; 1-甲基咪唑、3-溴丙胺氢溴酸盐: 分析纯, 购于阿达玛斯贝塔有限公司; 苯胺(蒸馏后使用)、硝酸钠、硫酸(质量分数为 98%)、高锰酸钾、过氧化氢(30%)、盐酸、乙醇(95%)、乙腈、乙酸乙酯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、水合肼(85%)、甲苯、过硫酸铵(APS)、N-甲基-2-吡咯烷酮、乙炔黑、聚偏氟乙烯: 均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 超纯水: 使用美国 Millipore Synergy UV 超纯

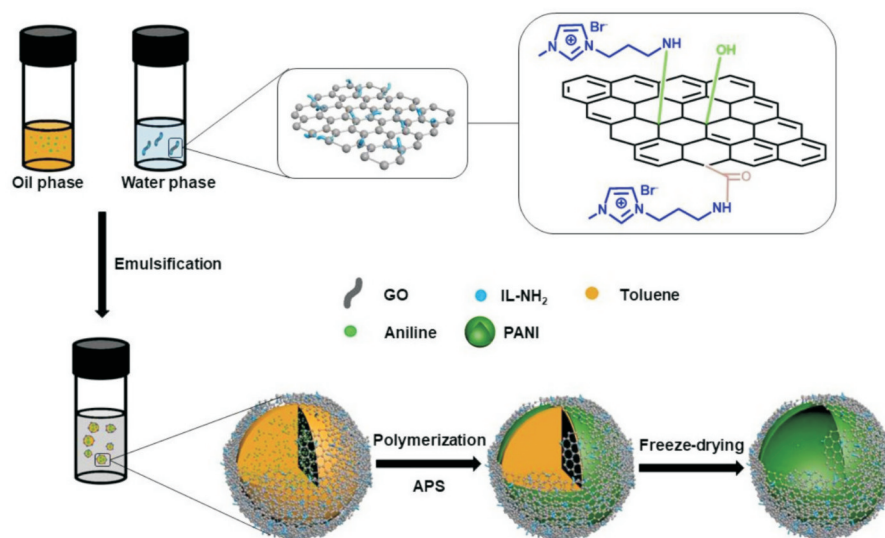


Fig.1 Schematic of IL-NH₂ modified graphene/polyaniline hollow spheres (rGO-IL/PANI HS) employing IL-NH₂ modified graphene (rGO-IL) as Pickering stabilizer

水系统制备。

1.2 材料制备

1.2.1 离子液体修饰还原氧化石墨烯(rGO-IL)的制备:首先采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯,产物透析5 d后以浆液状态保存。根据文献所述的方法制备rGO-IL^[20]。首先将GO分散在H₂O中,经超声处理后得到0.5 mg/mL的GO水分散液,随后加入一定质量的IL-NH₂。再向其中加入180 mg KOH,超声处理30 min,使上述分散液于80 °C反应24 h,IL-NH₂上的一NH₂会与GO上的含氧基团发生反应从而完成对GO的修饰。产物用乙醇和水洗涤后,重新分散在30 mL H₂O中,再超声1 h使之分散均匀,得到GO-IL水分散液。随后加入300 mL DMF,继续超声30 min,加入180 μL水合肼,并使分散液于90 °C反应8 h。产物用去离子水抽滤洗涤,得到rGO-IL。

为研究颗粒乳化剂的润湿性对其乳化性能的影响,通过改变制备rGO-IL时IL-NH₂的用量制备不同修饰程度的rGO-IL,从而获得不同润湿性的rGO-IL。以GO和IL质量比为1:1, 1:2, 1:4和1:6分别制备了不同IL修饰程度的rGO-IL,分别命名为rGO-IL-1, rGO-IL-2, rGO-IL-3和rGO-IL-4。

1.2.2 Pickering乳液的制备:以一定浓度的rGO-IL水分散液为水相,含一定体积分数苯胺单体的甲苯为油相,再以一定油水比混合后,利用高速乳化机在22000 r/min下乳化2 min,制备rGO-IL稳定的Pickering乳液。

1.2.3 离子液体修饰石墨烯/聚苯胺空心微球(rGO-IL/PANI HS)的制备:将制备得到的乳液用适量去离子水稀释后,置于冰水浴中30 min,同时将与苯胺单体摩尔比为1:1的APS溶于1 mol/L的HCl溶液并同步冰浴30 min,随后将引发剂APS的HCl溶液缓慢滴加入乳液分散液中,保持冰水浴24 h后结束反应。产物透析14 d后经冷冻干燥得到rGO-IL/PANI HS。

通过调节乳化过程中油相所含苯胺单体的体积分数,制备了一系列具有不同PANI含量的空心微球,苯胺的体积分数分别为2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 分别命名为rGO-IL/PANI HS-1, rGO-IL/PANI HS-2, rGO-IL/PANI HS-3, rGO-IL/PANI HS-4和rGO-IL/PANI HS-5。

作为对比,同步制备了离子液体修饰石墨烯/聚苯胺二维复合材料(rGO-IL/PANI 2D),制备过程如下:不添加油相,直接在rGO-IL水分散液中添加一

定量苯胺单体,随后在相同的冰浴条件下完成聚合,经透析与冷干后得到rGO-IL/PANI 2D。

1.3 测试与表征

1.3.1 水接触角测试:将不同离子液体修饰程度的rGO-IL样品配置成一定浓度的水分散液,滴涂在载玻片上,室温自然干燥后成膜。将载玻片置于水平台上,在较低的高度下慢速使水滴落在样品膜上,利用OCA15EC视频光学接触角测量仪(德国德菲仪器股份有限公司)测量其接触角。

1.3.2 Zeta电位测试:将不同离子液体修饰程度的rGO-IL样品配置成一定浓度的水分散液,置于比色皿中,插入SR-482钨电极,连接电路后,利用ZetaPALS纳米粒度及Zeta电位分析仪(美国布鲁克海文仪器公司)测试其Zeta电位。

1.3.3 乳液形貌表征及粒径测试:将乳液适当稀释后,滴在单/双凹载玻片的凹陷处,盖上盖玻片,置于超景深三维显微镜样品台上,选用下光源,通过VHX-1000C超景深三维显微镜(基恩士香港有限公司)观察乳液形貌并拍摄乳液滴照片,对乳液的形貌及粒径进行分析。

1.3.4 傅里叶变换红外光谱分析:使用Nicolet iS50傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司)对rGO-IL和rGO-IL/PANI HS的结构进行测定。扫描范围为650~4000 cm⁻¹,扫描次数为16次。

1.3.5 拉曼光谱分析:使用Invia显微共聚焦拉曼光谱仪(英国雷尼绍贸易有限公司)对rGO-IL和rGO-IL/PANI HS进行表征,激发波长为532 nm。

1.3.6 扫描电子显微镜和能谱表征:在洗净的样品台上以导电胶固定干燥的样品粉末,并吹去表面未固定样品,不经喷金处理,利用Hitachi S-4800型场发射扫描电子显微镜(日本日立株式会社)在3.0 kV的加速电压下表征空心微球的微观形貌以及表面形态。能量色散X射线光谱仪与扫描电子显微镜联用对rGO-IL/PANI HS进行元素分析表征。

1.3.7 电化学分析:利用CHI 660E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行电化学试验,以饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为对电极,使用一定量空心微球样品与乙炔黑和聚偏二氟乙烯以8:1:1的质量比混合,之后分散至适量溶剂N-甲基-2-吡咯烷酮中制成均匀的浆料,将适量浆料涂覆在清洗后烘干的碳布上,然后在真空烘箱中在120 °C下干燥2 h制备工作电极。通过称重和计算确定每个样品上活性物质的确切质量。循环伏安法(CV)测量在硫酸水溶液(1 mol/L)中进行,扫描电压范围为-0.2~

0.8 V, 恒流充放电测试(GCD)的电压范围为0~0.8 V。通过GCD曲线的放电时间,以式(1)可以计算得到电极材料的比电容

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta U} \quad (1)$$

式中: I ——电流值,A; Δt ——放电时间,s; m ——活性物质质量,g; ΔU ——电压差,V。

2 结果与讨论

2.1 rGO-IL 稳定 Pickering 乳液的条件优化

2.1.1 rGO-IL 润湿性对 Pickering 乳液的影响:颗粒乳化剂的润湿性对其稳定的 Pickering 乳液的稳定性

有着很大的影响。还原氧化石墨烯(rGO)由于本身性质过于疏水而难以作为颗粒乳化剂制备稳定的 Pickering 乳液,而 IL-NH₂ 本身是亲水的,因此能够通过 IL-NH₂ 的改性来对 rGO 的润湿性进行调节。为此制备了一系列不同修饰程度的 rGO-IL,并对其水接触角进行了测试,以表征各样品表面润湿性。如图 Fig.2(a) 所示,rGO-IL-1,rGO-IL-2,rGO-IL-3 和 rGO-IL-4 的水接触角分别为 $54.5^\circ \pm 1.0^\circ$, $49.5^\circ \pm 0.4^\circ$, $44.3^\circ \pm 1.7^\circ$ 和 $36.5^\circ \pm 0.4^\circ$ 。可以看出,离子液体与氧化石墨烯投料比越大,制备得到的 rGO-IL 的水接触角越小,表明 rGO-IL 的亲水性越强,这也说明离子液体的加入量越多,对石墨烯表面离子液体的修饰

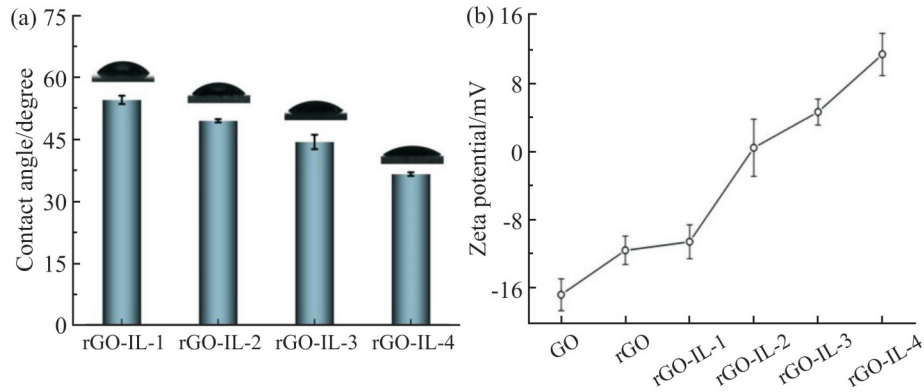


Fig.2 (a) Static water contact angles of rGO-IL-1, rGO-IL-2, rGO-IL-3 and rGO-IL-4;(b) zeta potential of GO, rGO, rGO-IL-1, rGO-IL-2, rGO-IL-3 and rGO-IL-4

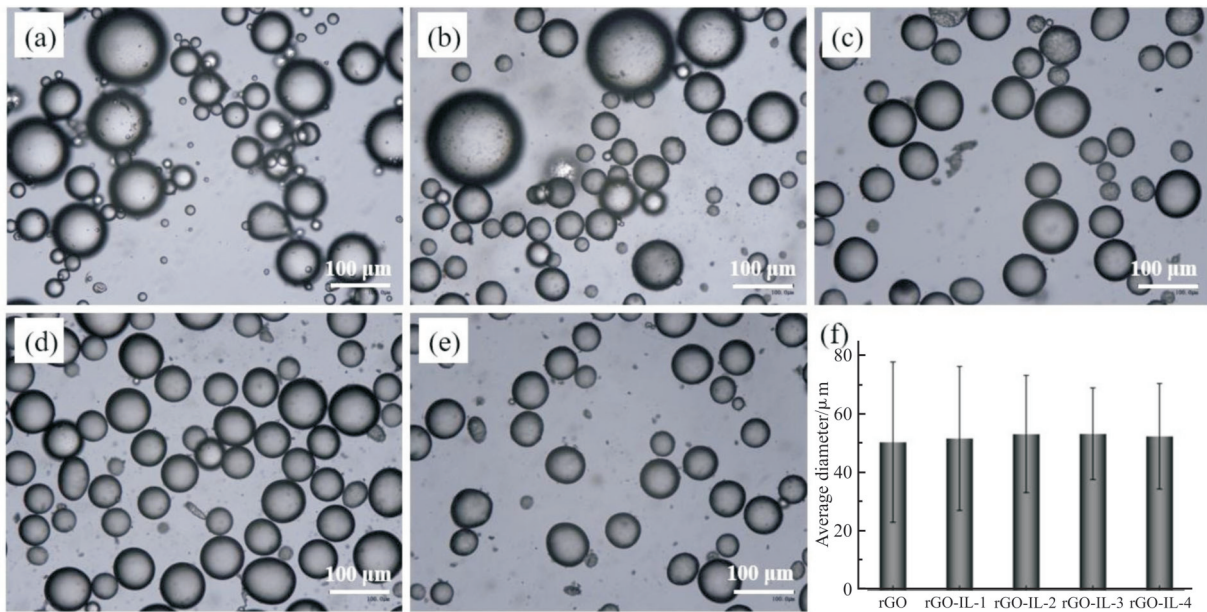


Fig.3 Micrographs of Pickering emulsions prepared by rGO-IL with different modification degrees(a): rGO; (b): rGO-IL-1; (c): rGO-IL-2; (d): rGO-IL-3; (e): rGO-IL-4; (f):average droplet size

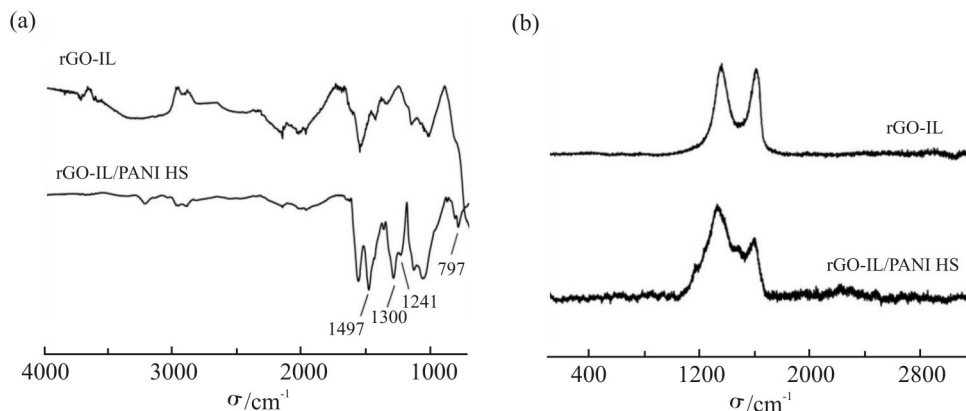


Fig.4 (a)FT-IR and (b)Raman spectra of rGO-IL and rGO-IL/PANI HS

程度越大。为了进一步探究离子液体修饰程度对材料表面性能的影响,对 rGO-IL-1, rGO-IL-2, rGO-IL-3 和 rGO-IL-4 以及 GO 与 rGO 的 Zeta 电位进行了测试,结果如 Fig.2 (b)所示。GO 本身带负电,还原后失去一部分含氧基团,因此所带负电减少,当被 IL-NH₂ 修饰后,所得到的 rGO-IL 带正电,且随着 IL-NH₂ 加入量的增加,制备的 rGO-IL 所带正电荷能力越强,这也进一步说明离子液体的加入量越多,石墨烯表面离子液体的修饰程度越大。

使用所制备的润湿性不同的 rGO-IL 去稳定 Pickering 乳液,乳液的超景深显微镜照片如 Fig.3 所示。可以观察到, rGO 与 rGO-IL-1 稳定的乳液明显不均匀,乳液滴粒径之间相差非常大,这是由于 rGO 与 rGO-IL-1 过于疏水导致。从 Fig.3(b~d)可以看到,随着 rGO-IL 修饰程度的增加,其稳定的乳液逐渐变得均匀。从所制备乳液的粒径统计结果来看, rGO-IL-3 稳定的乳液最为均匀,因此,选择 rGO-IL-3 作为颗粒乳化剂进行后续研究。

2.1.2 颗粒乳化剂浓度对 Pickering 乳液的影响:除了润湿性之外,颗粒乳化剂的浓度也是影响 Pickering 乳液性能的重要因素。分别以 1 mg/mL, 2 mg/mL, 3 mg/mL, 4 mg/mL 和 5 mg/mL 的 rGO-IL-3 水分散液为水相,制备得到不同浓度 rGO-IL-3 稳定的 Pickering 乳液。实验结果显示当颗粒乳化剂浓度过低时,所得到的乳液不仅尺寸较大,而且尺寸分布极不均匀,这主要是由于颗粒乳化剂过少而无法稳定更大表面。当颗粒乳化剂浓度增加到 3 mg/mL,其稳定的乳液粒径稳定在 45 μm 左右,且较为均匀,但当进一步提高颗粒乳化剂浓度时, Pickering 乳液滴的粒径不再发生明显变化。因此,将颗粒乳化剂

的浓度控制在 3 mg/mL 进行后续实验。

2.1.3 油水比对 Pickering 乳液的影响:除了乳化剂浓度,油水比也会对 Pickering 乳液的性能产生重要影响。因此,制备了油水比分别为 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 和 1:5 的 Pickering 乳液,实验结果显示当油水比较高时, Pickering 乳液的粒径较大,平均粒径在 30 μm 以上,且乳液滴的形状也比较不规整。而随着油水比的逐渐降低, rGO-IL-3 所稳定的乳液粒径明显下降,且粒径分布也更为均一。当油水比达到 1:4 后,乳液的平均粒径稳定在 19.8 μm 左右,不再变化。因此,在后续的实验,控制相同的最佳乳化条件制备乳液,其条件如下: rGO-IL-3 作为颗粒乳化剂,颗粒乳化剂浓度为 3 mg/mL,油水比为 1:4。

2.2 离子液体修饰石墨烯/聚苯胺空心微球的表征

向 rGO-IL 稳定的 Pickering 乳液中添加 APS 的盐酸溶液,引发苯胺单体在油水界面发生聚合,再去溶剂,从而得到离子液体修饰石墨烯/聚苯胺空心微球。从 rGO-IL 与 rGO-IL/PANI HS 的红外谱图 (Fig.4(a)) 中可以看出,除了 rGO-IL 的特征峰之外, rGO-IL/PANI HS 的红外谱图在 1497 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹, 1241 cm⁻¹ 以及 797 cm⁻¹ 处出现了新的特征峰。其中, 1497 cm⁻¹ 处的新峰归属于聚苯胺中苯环的骨架振动, 1241 cm⁻¹ 处的新峰归属于 C—N 的伸缩振动,而 1300 cm⁻¹ 与 797 cm⁻¹ 处的新峰则归属于聚苯胺的苯式环吸收峰。rGO-IL 与 rGO-IL/PANI HS 的拉曼光谱 Fig.4(b) 显示,与 rGO-IL 相比,除了 1350 cm⁻¹ 和 1602 cm⁻¹ 处所对应的 D 峰和 G 峰, rGO-IL/PANI HS 的拉曼光谱在 1165 cm⁻¹ 和 1475 cm⁻¹ 处出现了新的峰,分别对应 PANI 中醌环的 C—H 弯曲振动和 C=N 的伸缩振动,这证明了 rGO-IL/PANI HS 中 PANI 的

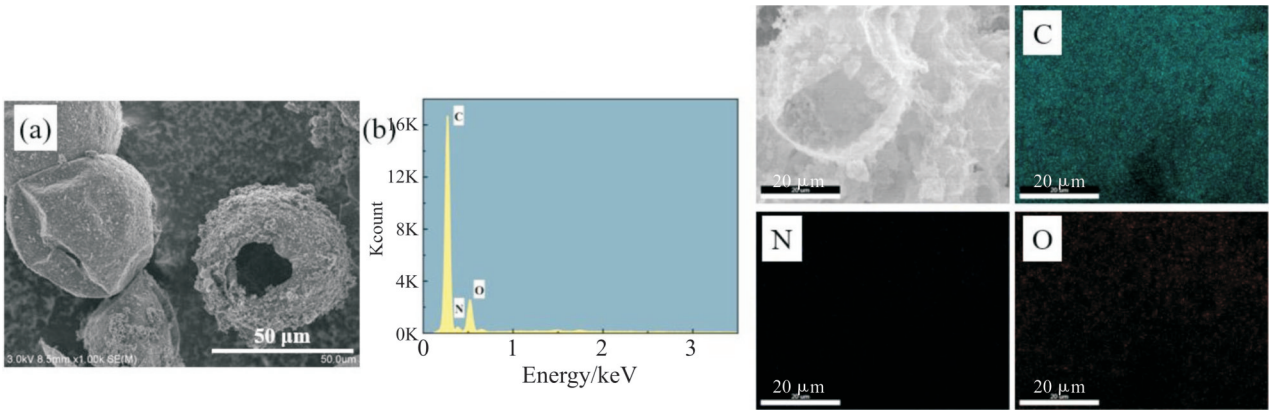


Fig.5 (a) SEM image of rGO-IL/PANI HS; (b) EDS spectrum and surface element distribution of rGO-IL/PANI HS

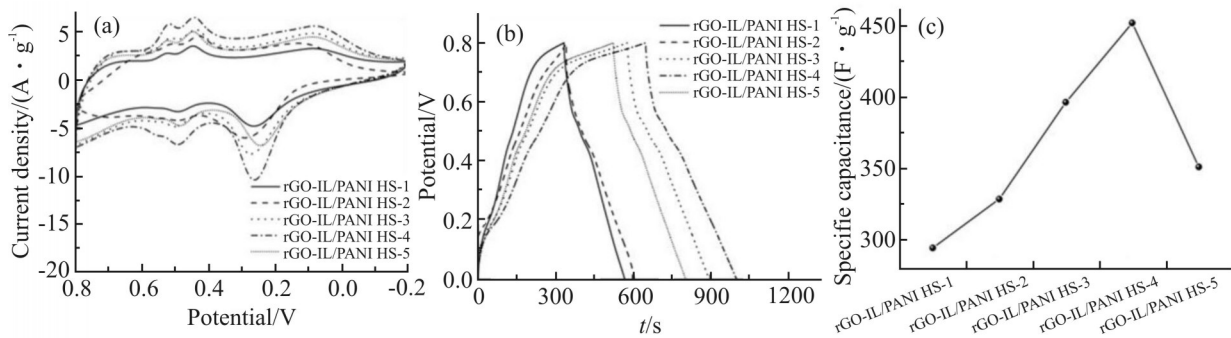


Fig.6 (a) CV curves (scan rate:10 mV/s), (b) GCD curves (current density :1 A/g) and (c) specific capacitance of rGO-IL/PANI HS prepared at different aniline content in oil phase

存在。以上结果证明了 rGO-IL/PANI HS 的确由 rGO-IL 与 PANI 复合而成。

利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了制备的 rGO-IL/PANI HS 的微观形貌, 其 SEM 照片如 Fig.5 (a) 所示。可以观察到, rGO-IL 稳定的 Pickering 乳液制备得到的最终产物具有球形形态, 且从破损处可以观察到明显的空心结构, 以上结果说明 rGO-IL/PANI HS 的成功制备。从 SEM 照片中还可以观察到, 所制备的空心微球具有粗糙的内外面, 这应当是由于聚苯胺附着在石墨烯壳层上造成的。利用 EDS 能谱对 rGO-IL/PANI HS 表面元素进行了分析, 结果如 Fig.5 (b) 所示。根据 EDS 的分析结果, rGO-IL/PANI HS 中 N 元素占 16.61% (质量分数), 此外从 EDS 谱图中可以观察到, N 元素在 rGO-IL/PANI HS 上均匀分布, 这表示 PANI 均匀覆盖了微球的表面。

2.3 空心微球的电化学性能

通过调节乳化过程中油相所含苯胺单体的体积分数 (2 vol%, 4 vol%, 6 vol%, 8 vol% 和 10 vol%), 制

备了一系列具有不同 PANI 含量的 rGO-IL/PANI HS, 分别命名为 rGO-IL/PANI HS-1, rGO-IL/PANI HS-2, rGO-IL/PANI HS-3, rGO-IL/PANI HS-4 和 rGO-IL/PANI HS-5, 并探究了这组空心微球的电化学性能, 结果如 Fig.6 所示。从 CV 曲线中能够观察到, 这些空心微球具有相似的 CV 曲线形状以及聚苯胺氧化还原过程中的特征峰。而 GCD 曲线的结果显示 rGO-IL/PANI HS-4 具有最长的放电时间。根据式 (1) 可计算出这组空心微球在 1 A/g 的电流密度下的比电容分别为 294.8 F/g, 328.9 F/g, 396.4 F/g, 451.8 F/g 和 351.2 F/g。实验结果表明在一定的范围内, 提高 rGO-IL/PANI HS 中聚苯胺的含量有利于提高空心微球的电容性能, 这得益于聚苯胺独特的赝电容。而当聚苯胺含量进一步提高时, rGO-IL/PANI HS-5 表现出的比电容反而有所下降, 可能是由于过高的聚苯胺含量引发了微球之间的粘连与聚集, 导致空心微球的比表面积下降, 从而降低材料的双电层电容。

空心微球结构能够赋予材料极大的比表面积,

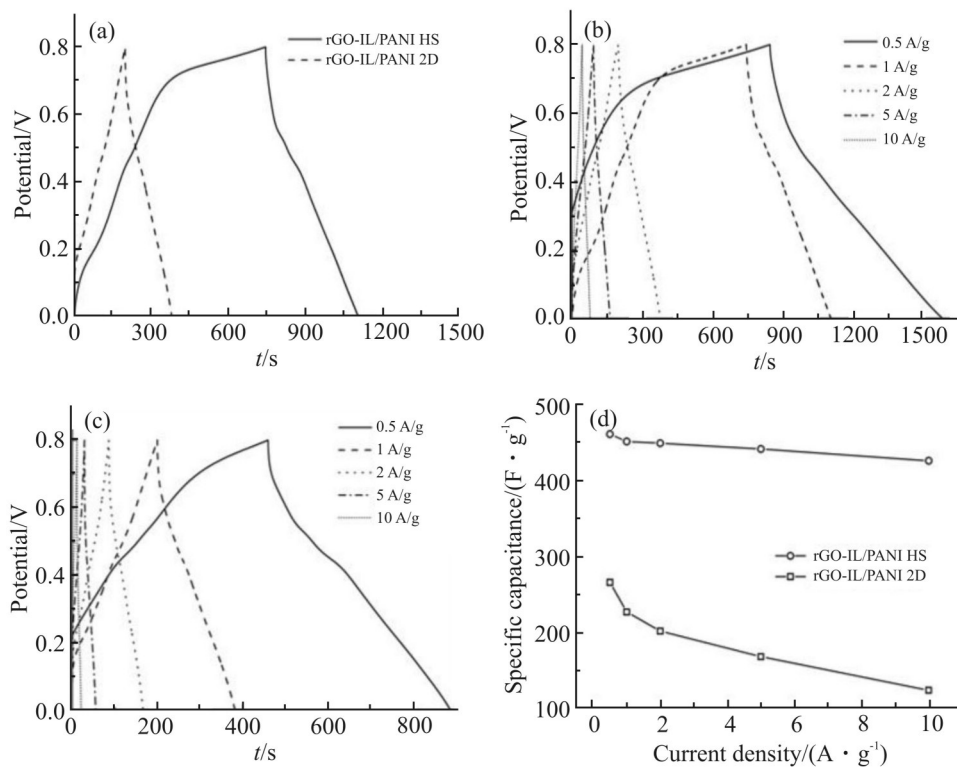


Fig.7 (a) GCD curves of rGO-IL/PANI HS and rGO-IL/PANI 2D at 1 A/g; GCD curves of (b)rGO-IL/PANI HS and (c) rGO-IL/PANI 2D at 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g and 10 A/g; (d) specific capacitance vs. current density of rGO-IL/PANI HS and rGO-IL/PANI 2D

从而显著提高材料的电容性能,为验证这一点,通过在 rGO-IL 的水分散液中直接添加苯胺单体,引发其聚合,制备了二维材料 rGO-IL/PANI 2D 作为对照组,与 rGO-IL/PANI HS 的电化学性能进行了对比。二者在 1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线如 Fig.7 (a) 所示,可以看到在相同的电流密度下, rGO-IL/PANI HS 表现出远长于 rGO-IL/PANI 2D 的放电时间。根据式(1)计算得到 rGO-IL/PANI HS 与 rGO-IL/PANI 2D 的比电容分别为 451.8 F/g 与 227.0 F/g,相对于二维材料,空心微球结构的比电容提高了近 1 倍。除了比电容之外,倍率性能也是电极材料极为重要的性质之一, Fig.7(b~c)显示了 rGO-IL/PANI HS 与 rGO-IL/PANI 2D 在不同电流密度(0.5~10 A/g)下的 GCD 曲线,经式(1)计算出 rGO-IL/PANI HS 与 rGO-IL/PANI 2D 在不同充放电电流密度下的比电容(Fig.7 (d))。可以看到,在电流密度从 0.5 A/g 升高至 10 A/g 的过程中, rGO-IL/PANI HS 的电容保持率为 92.4%,远高于 rGO-IL/PANI 2D 的 46.5%。以上结果显示, rGO-IL/PANI HS 不仅比电容远高于 rGO-IL/PANI 2D,还表现出极佳的倍率性能。这可能是由于空心微球独特的中空结构阻止了二维片材层与

层之间的堆叠,始终维持着极高的比表面积,为电极材料与电解质之间提供了足够的有效接触面积,因而能够在高电流密度与高扫描速率下仍旧保持较高的电容。以上结果说明空心微球结构赋予了材料更好的电化学性能。

3 结论

本文使用 Pickering 乳液模板法与苯胺的界面聚合相结合,利用离子液体修饰的还原氧化石墨烯作为颗粒乳化剂,稳定含有苯胺的油相,通过引发苯胺聚合制备得到离子液体修饰石墨烯/聚苯胺空心微球。可以通过调节 rGO-IL 的修饰程度、颗粒乳化剂浓度、油水比来调节所制备 Pickering 乳液的尺寸与稳定性,在最佳条件为 rGO-IL-3 作为颗粒乳化剂,颗粒乳化剂浓度为 3 mg/mL,油水比为 1:4 时,制备的乳液滴粒径分布均匀,粒径最小可达 19.8 μm 。所制复合空心微球的比电容最高可达 451.8 F/g (1 A/g),是二维材料(227.0 F/g)的近 2 倍,说明空心微球结构能够显著提高材料的比电容;与此同时,随着恒流充放电测试时的电流密度从 0.5 A/g 增加至 10 A/g,空心微球电容保持率为 92.4%,远高于

二维材料的46.5%，表现出了良好的倍率性能。

参考文献：

- [1] 卢海,王金磊,杜慧玲,等.快速混合法制备超级电容器用聚苯胺-活性炭复合材料[J].功能高分子学报,2017,30(4):471-474.
Lu H, Wang J L, Du H L, *et al.* Polyaniline- active carbon composite prepared by rapid mixing technique for supercapacitor [J]. Journal of Functional Polymers, 2017, 30(4): 471-474.
- [2] Simon P, Gogotsi Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices[J]. Nature Materials, 2020, 19, 1151-1163.
- [3] 杨德志,沈佳妮,杨晓伟,等.石墨烯基超级电容器研究进展[J].储能科学与技术,2014,3(1):1-8.
Yang D Z, Shen J N, Yang X W, *et al.* Progress in graphene based supercapacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3(1): 1-8.
- [4] Eftekhari A, Li L, Yang Y. Polyaniline supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2017, 347: 86-107.
- [5] Meng Q F, Cai K F, Chen Y X, *et al.* Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials [J]. Nano Energy, 2017, 36: 268-285.
- [6] Azman N H N, Mamat @ Mat Nazir M S, Ngee L H, *et al.* Graphene- based ternary composites for supercapacitors [J]. International Journal of Energy Research, 2018, 42: 2104-2116.
- [7] Liu X B, Wen N, Wang X L, *et al.* A high- performance hierarchical graphene@polyaniline@graphene sandwich containing hollow structures for supercapacitor electrodes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3: 475-482.
- [8] Baig N, Saleh T A. Electrodes modified with 3D graphene composites: a review on methods for preparation, properties and sensing applications[J]. Microchimica Acta, 2018, 185: 283.
- [9] Wang H, Nie S, Li H, *et al.* 3D hollow quasi-graphite capsules/polyaniline hybrid with a high performance for room-temperature ammonia gas sensors [J]. ACS Sensors, 2019, 4: 2343-2350.
- [10] Fan W, Zhang C, Tjiu W W, *et al.* Graphene-wrapped polyaniline hollow spheres as novel hybrid electrode materials for supercapacitor applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 3382-3391.
- [11] Luo J, Ma Q, Gu H H, *et al.* Three- dimensional graphene-polyaniline hybrid hollow spheres by layer-by-layer assembly for application in supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2015, 173: 184-192.
- [12] Binks B P, Murakami R, Armes S P, *et al.* Effects of pH and salt concentration on oil- in- water emulsions stabilized solely by nanocomposite microgel particles[J]. Langmuir, 2006, 22: 2050-2057.
- [13] Chen T, Colver P J, Bon S A F. Organic - inorganic hybrid hollow spheres prepared from TiO₂-stabilized pickering emulsion polymerization [J]. Advanced Materials, 2007, 19: 2286-2289.
- [14] Zhang W H, Fan X D, Tian W, *et al.* Synthesis of hollow microspheres by pickering emulsion polymerization initiated by ultraviolet light [J]. Acta Chim Sinica, 2011, 69: 2047-2052.
- [15] He Y Q, Wu F, Sun X Y, *et al.* Factors that affect Pickering emulsions stabilized by graphene oxide [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 4843-4855.
- [16] Gudarzi M M, Sharif F. Self assembly of graphene oxide at the liquid - liquid interface: a new route to the fabrication of graphene based composites [J]. Soft Matter, 2011, 7: 3432-3440.
- [17] Guo P, Song H H, Chen X P. Hollow graphene oxide spheres self-assembled by W/O emulsion [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 4867-4874.
- [18] 郑媛,罗静,魏玮,等. Pickering乳液法制备聚苯胺-石墨烯空心微球[J].化学学报,2017,75(4):391-397.
Zheng Y, Luo J, Wei W, *et al.* Polyaniline- graphene hollow spheres based on graphene stabilized Pickering emulsions[J]. Acta Chimica Sinica, 2017, 75(4): 391-397.
- [19] Luo J, Chen Y X, Zheng Y, *et al.* Hollow graphene-polyaniline hybrid spheres using sulfonated graphene as Pickering stabilizer for high performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2018, 272: 221-232.
- [20] Zambare R, Song X, Bhuvana S, *et al.* Ultrafast dye removal using ionic liquid - graphene oxide sponge [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 6026-6035.

Preparation of Graphene/Polyaniline Hollow Spheres via Pickering Emulsion Polymerization and Its Application in Supercapacitors

Wei Li, Yichen Wang, Yaoqi Wang, Ying Zhang, Jing Luo

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: A kind of graphene/polyaniline hybrid hollow capsule was fabricated via Pickering emulsion using ionic liquid-modified reduced graphene oxide (rGO-IL) Pickering emulsifier. In our strategy, rGO-IL was first prepared and employed to stabilize the oil phase containing aniline to prepare the stable and uniform Pickering emulsion. Upon the polymerization of aniline at the oil/water interface, ionic liquid functionalized graphene/polyaniline hollow spheres (rGO-IL/PANI HS) were obtained. The functionalization of rGO by ionic liquid can not only adjust the wettability of rGO, but also avoid reducing its conductivity. The wettability of rGO-IL is adjusted by adjusting the modification degree of graphene by IL-NH₂. The influence of wettability and concentration of rGO-IL as well as oil-water ratio on the properties of Pickering emulsion was explored. At the same time, the effect of aniline addition on the electrochemical performance of rGO-IL/PANI HS was also studied. The Pickering emulsions stabilized by rGO-IL were observed by super deep scene 3D microscope. According to the emulsion droplet morphology and particle size distribution, the optimal preparation conditions were obtained. The chemical structure and morphology of rGO-IL/PANI HS were analyzed by FT-IR, Raman spectrum and scanning electron microscope. The results show that the final product prepared from the rGO-IL-stabilized Pickering emulsion has spherical shape, and an obvious hollow structure could be observed from the breakage. The capacitance performance of rGO-IL/PANI HS was explored by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. The specific capacitance of rGO-IL/PANI HS is able to reach a maximum of 451.8 F/g, which is nearly double that of two-dimensional rGO-IL/PANI materials (227 F/g). In addition, the prepared rGO-IL/PANI HS also shows excellent rate performance. When the current density is increased from 0.5 A/g to 10 A/g, the capacitance retention rate of rGO-IL/PANI HS is as high as 92.4%, much higher than 46.5% of two-dimensional materials.

Keywords: Pickering emulsion; graphene; polyaniline; hollow spheres; supercapacitor