

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180301406

# 石墨烯-棉针织物电极材料的制备及其性能

杨静, 刘艳君

(西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

**摘要** 为使石墨烯与织物更好地结合制备可折叠、电化学性能良好的柔性超级电容器,以乙醇和N,N-二甲基酰胺作为溶剂,鳞片石墨为溶质,通过液相剥离法制备石墨烯溶液,再采用电化学沉积法将石墨烯负载到棉针织物表面。借助场发射扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪对棉针织物及柔性电极的表面形貌、元素含量及结构进行表征。结果表明:织物表面负载的石墨烯层数较少,且团聚现象不明显,采用电化学沉积法可成功地将石墨烯负载在棉织物上;当电沉积时间为90 min时,石墨烯-棉针织物电极材料的比电容为464.3 F/g,等效串联电阻为10.45 Ω,表现出良好的电容性、导电性、循环性能和柔韧性。

**关键词** 石墨烯; 柔性电极材料; 液相剥离法; 电化学沉积法

中图分类号: TS 101.8; TS 184.8 文献标志码: A

## Preparation and properties of graphene-knitted electrode materials

YANG Jing, LIU Yanjun

(School of Textile Science & Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

**Abstract** In order to achieve better combination of graphene and fabric, flexible supercapacitors with foldable and good electrochemical properties were prepared, using ethanol and N,N-dimethylformamide as solvents and the flake graphite as a solute. Graphene solution was prepared by liquid phase stripping method, and graphene was loaded onto knitted fabric surface by electrochemical deposition method. The surface morphology, content and composition of the knitted fabric and the flexible electrode were analyzed by scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectrometry. Research results indicate that the number of graphene layers loaded on the surface of the fabric is smaller, the agglomeration is not obvious, and the graphene is loaded on the fabric successfully by electrochemical deposition. When the electrodeposition time is 90 min, the specific capacitance of graphene-fabric electrode material is 464.3 F/g, and the equivalent series resistance is 10.45 Ω, showing good capacitance, conductivity, cycle performance and flexibility.

**Keywords** graphene; flexible electrode material; liquid-phase stripping; electrochemical deposition

近年来,随着科学技术的发展和人们生活水平的提高,人们对多功能产品的需求逐渐增大。特别是智能技术的出现,不仅颠覆了传统的生活方式,更打开了人们的视野。目前,智能纺织品发展前景十分广阔<sup>[1]</sup>。电子织物是无线传输通信技术、微电子技术、材料技术和纺织技术多学科交叉的结果,其中储能材料是人类社会生存与可持续发展的必需品。然而,传统电池和电容器都不足以满足电子织物对储能材料的需求,柔性超级电容器应运而生<sup>[2]</sup>。

利用各种碳材料与织物结合可制备出性能优异

的柔性电极材料,如碳纳米管(SWCNTs)<sup>[3]</sup>、石墨烯(GN)<sup>[4-5]</sup>、碳纤维<sup>[6]</sup>、多孔碳、活性炭<sup>[7]</sup>、天然石墨<sup>[8]</sup>等。在目前已报道的石墨烯负载织物的方法中,大都存在负载工艺烦琐,对工艺及设备要求较高,使用的试剂污染环境,制备得到的电极材料存在电化学性能或柔性并不理想等问题。电化学沉积法是一种可通过调整外部电源来修改电子态,以改变电极材料表面费米能级的方法<sup>[9]</sup>。由于各原子的种类、结构和主量子数不同,导致不同体系的费米能级是不同的。一个体系的费米能级越高就越容易

收稿日期: 2018-03-05 修回日期: 2018-12-16

第一作者: 杨静(1992—),女,硕士生。主要研究方向为纺织新材料、新工艺。

通信作者: 刘艳君(1962—),女,教授,硕士。主要研究方向为功能性新产品。E-mail: 535211681@qq.com。

失去外层电子,其电极电位将下降,而电子局域态密度分布在高能区的金属易失去电子发生氧化反应<sup>[10]</sup>。采用电化学沉积法在织物表面获得镀层是一种节能效果好、输出稳定性高、易于调整的织物负载方式。本文通过电化学沉积法将石墨烯负载在棉针织物上制备出石墨烯-棉针织物电极材料,并对其表面性能和电化学性能进行测试与分析。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

纯棉针织物(C100),恒田恒诺科技有限公司;鳞片石墨,石墨含量为99%,青岛腾盛达碳素机械有限公司;无水乙醇、氢氧化钠、氢氧化钾、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;本文实验中溶液配制均使用去离子水。

BP-221-S型电光学天平,天津斯威特科技有限公司;800型离心沉淀器,上海手术器械厂;DHG-9075A型电热恒温鼓风干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司;KQ-3200-E型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;Quanta-450-FEG型场发射扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;SBC-12型离子溅射仪,北京中科科仪股份有限公司;Spotlight 400型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国铂金埃尔默公司;CS350型电化学工作站,武汉科思特仪器股份有限公司。

### 1.2 石墨烯-棉针织物电极材料的制备

#### 1.2.1 棉织物预处理

首先对棉织物进行预处理,以除去织物上的天然杂质以及纺织过程中所附加的浆料、助剂和沾污物。将棉针织物(尺寸为10 cm×10 cm)置于1 mol/L的NaOH溶液中,于100℃条件下水浴处理1 h(每隔15 min搅拌1次,使预处理更加均匀);然后用纯水反复清洗,并于120℃条件下烘至质量恒定。

#### 1.2.2 液相剥离法制备石墨烯

以无水乙醇和DMF为溶剂,加入鳞片石墨使其质量浓度为5 mg/mL。然后将该溶液放入超声波清洗器中,在低于30℃条件下超声剥离48 h。超声完成后,再将该悬浊液以4 000 r/min的速度离心1 h,以除去厚石墨片,获得悬浮于溶液中的单层和少层石墨烯片。最后取上层液即得到浓度高、稳定性好的GN溶液。

#### 1.2.3 电化学沉积法制备电极材料

将预处理后的棉针织物浸渍到制备好的GN溶液中进行电化学沉积。采用三电极体系,以预处理

后的棉针织物为工作电极,分别进行电化学沉积90、120、150 min。完成后用蒸馏水清洗织物表面,除去残留的GN溶液及表面杂质,并于60℃烘箱中烘至质量恒定,得到石墨烯-棉针织物(GN-C)电极材料。记录电化学沉积前后织物的质量,计算其质量差,即为GN-C电极中活性物质的质量。

### 1.3 电极材料微表面形貌观察

采用场发射扫描电镜观察棉针织物及柔性电极的表面形貌,测试前首先对织物表面进行喷金处理。

### 1.4 电极材料化学成分测试

采用傅里叶变换红外光谱仪测试试样的化学成分,测试范围为4 000~800 cm<sup>-1</sup>。

### 1.5 电极材料电化学性能测试

采用电化学工作站对柔性电极进行电化学性能测试,待测样品长为20 mm、宽为50 mm,电解液是浓度为6 mol/L的KOH溶液。经表面形貌观察、化学成分测定后确认负载效果最优的电极为电化学沉积90 min的GN-C电极,因此,针对该电极设定不同扫描速率以测定其循环伏安法(CV)曲线,并通过曲线计算电极材料的比电容,计算公式为

$$C = \frac{1}{2 \times 10^3 sm \Delta V} \int_{V_0}^{V_0 + \Delta V} i dV$$

式中: $C$ 为比电容,F/g; $s$ 为扫描速率,V/s; $m$ 为活性物质的质量,kg; $\Delta V$ 为扫描起止电压差值,V; $V_0$ 为扫描起始电压,V; $i$ 为电流密度,A/cm<sup>2</sup>。

同时对电化学沉积90 min的GN-C电极进行恒流充放电(GCD)测试,并绘制GCD曲线,计算电极材料的能量密度和功率密度,计算公式为:

$$E = \frac{It\Delta V}{2m}$$

$$P = \frac{E}{t}$$

式中: $I$ 为设定的恒定电流,A; $\Delta V$ 为化学电位窗口,V; $t$ 为放电时间,h; $E$ 为能量密度,W·h/kg; $P$ 为功率密度,W/kg。

为进一步研究外力作用对GN-C电极材料电化学性能的影响,将GN-C电极材料从0°弯曲至180°,再恢复至初始状态,以研究该电极经多次弯曲折叠后的电化学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极材料的结构分析

#### 2.1.1 预处理前后棉针织物表面形貌分析

棉针织物预处理前后表面扫描电镜照片如图1所示。可以看出,预处理有效去除了纤维表面在纺

织过程中所附加的浆料、助剂等,保证了后续实验的准确性。

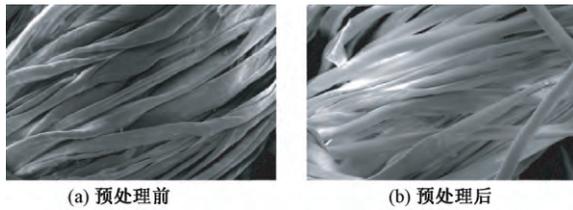


图 1 预处理前后棉针织物的表面扫描电镜照片(×2 000)  
Fig.1 SEM images of surface of knitted fabrics before (a) and after (b) preprocessing(×2 000)

### 2.1.2 石墨烯-棉针织物形貌及化学成分分析

图 2 示出不同电化学沉积时间 GN-C 电极的扫描电镜照片。可以看出,不同电化学沉积时间的 GN-C 电极材料具有由纤维表面及织物结构共同形成的充足的多孔结构,电化学沉积 GN 后棉织物的表面呈现出一定厚度褶皱的不平整的平面,颜色较浅,表明织物表面负载的 GN 层数较少,且团聚现象不明显。

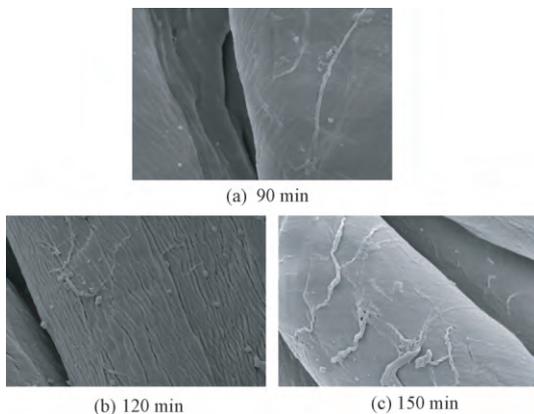
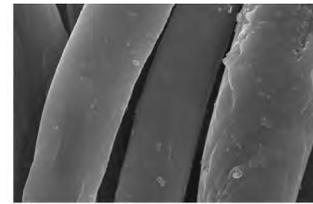


图 2 不同电化学沉积时间 GN-C 电极的扫描电镜照片(×20 000)  
Fig.2 SEM images of GN-C fabric electrode under different electrodeposition time(×20 000)

图 3 示出 GN-C 电极材料的表面形貌及其对应的 EDS 能谱图。可以看出,石墨烯-棉针织物电极材料表面只有 C、O 这 2 种元素,其中 C 元素的质量分数为 53.10%,原子分数为 60.18%。这表明 GN 已负载到棉针织物表面。

图 4 示出棉针织物和 GN-C 电极的红外光谱。可以看出,棉针织物在 3 312、1 022  $\text{cm}^{-1}$  附近有较强的吸收峰,分别为 -OH 和 C-H 键的伸缩振动峰。而 GN-C 电极材料在 3 690、2 676  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 2 个新的吸收峰,分别为 -OH 的振动吸收峰和氢键存在时的宽 -OH 伸缩振动峰,且在 2 120  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 1 个较弱的吸收峰,此峰为石墨烯 C-C 伸缩振动峰或 C=C 共轭吸收振动峰,同时 1 365  $\text{cm}^{-1}$



(a) SEM照片(×10 000)

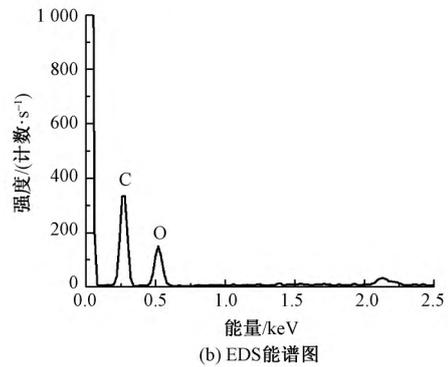


图 3 GN-C 电极材料的 SEM 照片和 EDS 能谱图  
Fig.3 SEM image(a) and EDS energy spectrum (b) of GN-C fabric electrode

处为 C-H 键的伸缩振动峰<sup>[11]</sup>。由以上分析可以看出,采用电化学沉积法可成功地将 GN 负载在织物上。

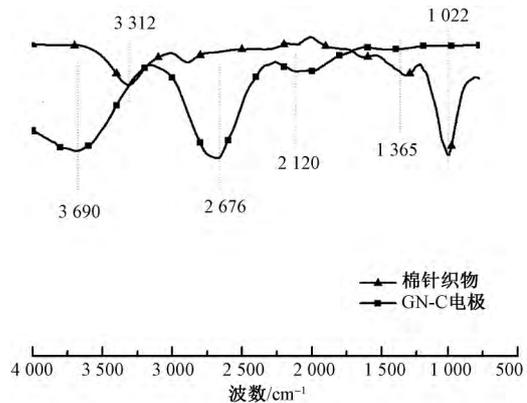


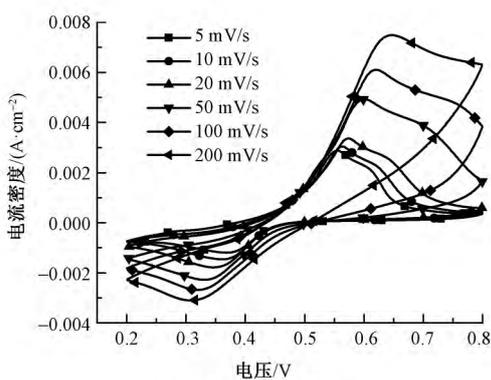
图 4 棉针织物和 GN-C 电极材料的红外光谱图  
Fig.4 FT-IR spectra of knitted fabric and GN-C fabric electrode

### 2.2 电极材料的电化学性能分析

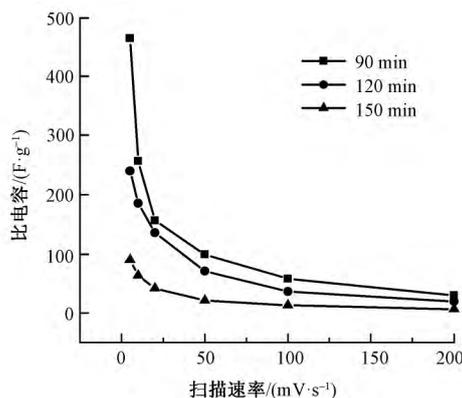
图 5 示出 GN-C 电极材料的电化学性能测试结果。由图 5(a) 看出,GN-C 电极材料的 CV 曲线中显示有 1 个阴极峰和 1 个阳极峰,这说明该电极具有氧化还原可逆性。由图 5(b) 看出,该柔性电极的比电容随扫描速率的增加而降低,其中电沉积 90 min 的 GN-C 电极的比电容较大。由图 5(c) 看出,电沉积 150 min 的 GN-C 电极的 GCD 曲线呈现出良好的对称性。由循环性能测试曲线看出,随着电化学沉积时间的延长,电极的循环性能越好。这是由于电化学沉积时间越久,电极表面负载的石墨

烯越多,石墨烯与织物表面结合更加紧密,使得石墨烯更不易脱落。同时,负载到棉纤维表面的石墨烯

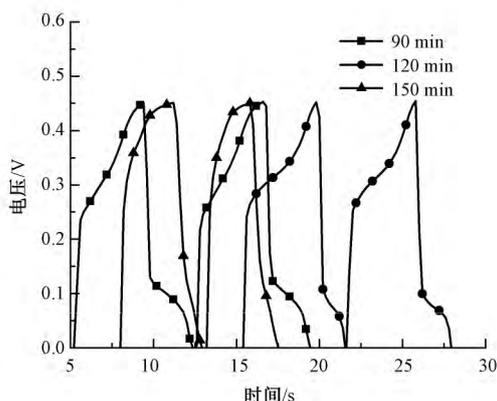
具有比表面积大、导电性能好的特点,使得 GN-C 电极材料同时兼具柔性和电化学性能。



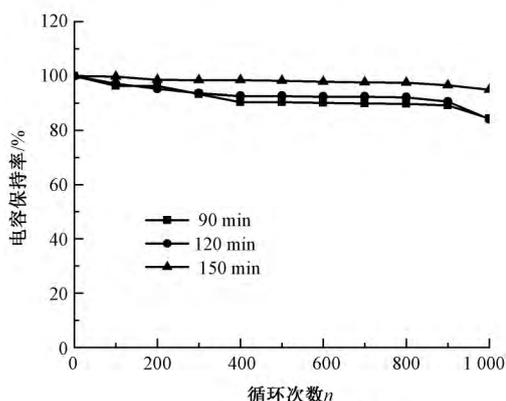
(a) 循环伏安法曲线



(b) 扫描速率与比电容关系图



(c) GCD曲线



(d) 循环性能测试曲线

图5 GN-C 电极材料的电化学性能图

Fig.5 Electrochemical performance diagram of GN-C fabric electrode material.( a) CV curve; (b) Relation diagram of scan rate vs. specific capacitance; (c) GCD curve; (d) Test curve of cycle performance

相比而言,电沉积 90 min 的 GN-C 电极材料的比电容最大,达到 464.3 F/g; 能量密度和功率密度均最大,分别为 14.25 W·h/kg 和 12 500 W/kg; 电容保持率也达到 80% 以上; 因此,在后续实验中选择该工艺做进一步研究。

### 2.3 电极材料的阻抗分析

选择电沉积 90 min 的 GN-C 电极,并采用电化学阻抗测试分析其性能与结构之间的关系,表征其离子扩散动力学特征<sup>[12]</sup>。由于其溶液阻抗不可忽略,且无扩散阻抗,所以选择电解池阻抗的等效模型,如图 6 所示。其中:  $R_s$  为参比电极与工作电极之间的溶液电阻;  $R_p$  为极化电阻;  $C$  为电容。采用该等效模拟图进行曲线模拟,得到如图 7 所示的交流阻抗性能曲线。其中横坐标  $Z'$  为实部阻抗,纵坐标  $-Z''$  为虚部阻抗。可以得出 GN-C 电极材料的等效串联电阻最小为 10.45  $\Omega$ 。

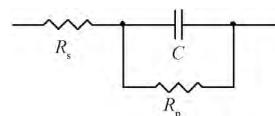


图6 电解池的等效模型

Fig.6 Equivalent model of electrolytic cell

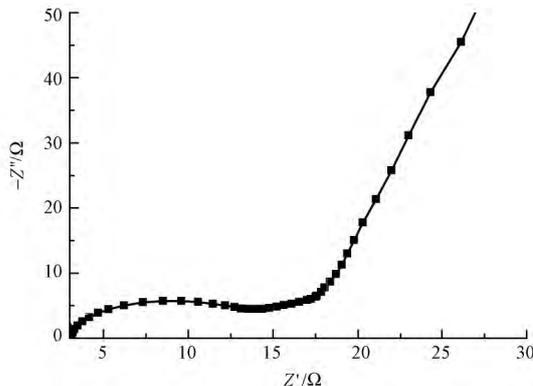


图7 GN-C 电极的 Nyquist 图

Fig.7 Nyquist diagram of GN-C fabric electrode

### 2.4 电极材料的折叠性能分析

图 8 示出 GN-C 电极材料的折叠性能。由图 8 (a) 可知 扫描速率为 50 mV/s 时 ,GN-C 电极在折叠 5、10、50 和 100 次后 ,其循环伏安法曲线基本重合 ,且形状与面积也未发生明显变化 ,表明采用电沉积负载的石墨烯已经稳定、紧密地负载在纤维表面。由图 8 (b) 可知 经多次弯曲折叠后 GN-C 电极材料的比电容基本稳定 ,且随着折叠次数的增加 ,比电容的

总体趋势呈现先减少后增加。这是由于外力作用初期会造成沉积层外层石墨烯的少许脱落 ,使比电容下降 ,同时也会增加内层石墨烯与织物之间的结合力 ,当外层多数负载不牢固的石墨烯脱落后 ,基于纺织物的石墨烯基柔性超级电容器电极材料的比电容将上升 ,使其导电性能得到提升。上述结果说明 GN-C 电极材料在具有良好柔性的同时 ,还可保持其电化学性能的稳定 ,有利于对其进一步的应用。

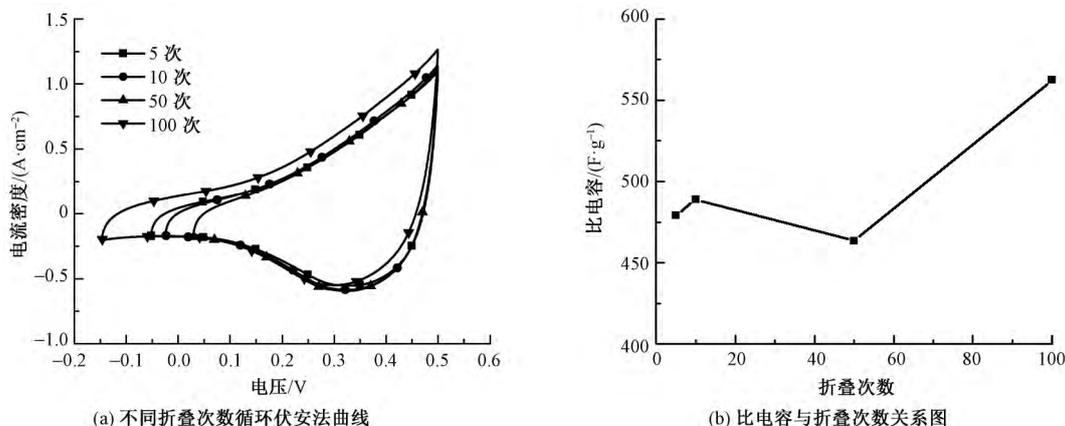


图 8 GN-C 电极的折叠性能  
Fig.8 Folding performance of GN-C fabric electrode. (a) CV curve with different folding times;  
(b) Relation diagram of specific capacitance vs. folding times

### 3 结 论

1) 通过电沉积法制备石墨烯-棉针织物电极材料其最佳电沉积时间为 90 min。通过循环伏安法、恒流充放电对不同沉积时间石墨烯-棉针织物电极材料的研究分析发现 ,该电极材料比电容达到 464.3 F/g ,能量密度为 14.25 W·h/kg ,功率密度为 12 500 W/kg ,等效串联电阻为 10.45 Ω。

2) 石墨烯-棉针织物电极材料在比电容、能量密度、功率密度和电容保持率方面的电化学性能均较好。在经 5、10、50 和 100 次折叠测试后 ,其比电容呈先降低后增加趋势 ,仍可保持良好的电化学稳定性。

FZXB

#### 参考文献:

[ 1 ] 张倩男. 战略性新兴产业与传统产业耦合发展研究 [J]. 科技进步与对策, 2013( 12): 63-66.  
ZHANG Qiannan. Research on the coupling development of strategic emerging industries and traditional industries [J]. Science & Technology Progress and Polity, 2013( 12): 63-66.  
[ 2 ] PANN Wenxia , ZHENG Yuhang , ZHENG N Dianyuan , et al. Fabrication of functionalized graphene-based MnO<sub>2</sub> nanoflower through electrodeposition for high-performance

supercapacitor electrodes [ J ]. Journal of The Electrochemical Society , 2016 , 163( 6) : D230-D238.  
[ 3 ] GUO F M , XU R Q , CUI X , et al. High performance of stretchable carbon nanotube - polypyrrole fiber supercapacitors under dynamic deformation and temperature variation [ J ]. Journal of Materials Chemistry , 2016 , 4( 23) : 9311-9318.  
[ 4 ] MOLINA J , FERNÁNDEZ J , INÉS J C , et al. Electrochemical characterization of reduced graphene oxide-coated polyester fabrics [J]. Electrochimica Acta , 2013 , 93: 44-52.  
[ 5 ] 张克勤 , 杜德壮. 石墨烯功能纤维 [J]. 纺织学报 , 2016 , 37( 10) : 153-157.  
ZHANG Keqin , DU Dezhuan. Functional fibers based on graphene [J]. Journal of Textile Research , 2016 , 37( 10) : 153-157.  
[ 6 ] LAM D V , JO K , KIM C H , et al. Activated carbon textile via chemistry of metal extraction for supercapacitors [J]. ACS Nano , 2016 , 10 ( 12) : 11351-11359.  
[ 7 ] XU Mingsheng , YANG Xi , QIU Weiming , et al. Graphene uniformly decorated with gold nanodots: in situ synthesis , enhanced dispersibility and applications [J]. Journal of Materials Chemistry , 2011 , 22( 21) : 8096-8103.  
[ 8 ] HUANG P , LETHIEN C , PINAUD S , et al. On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-

- supercapacitors [J]. *Science*, 2016, 351(6274): 691.
- [9] MENG F, LU W, LI Q, et al. Graphene-based fibers: a review [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(35): 5113-5131.
- [10] 李昱材, 张国英, 魏丹 等. 金属电极电位与费米能级的对应关系 [J]. *沈阳师范大学学报*, 2007, 25(1): 25-27.  
LI Yucai, ZHANG Guoying, WEI Dan, et al. Corresponding relationship between electrode potential and fermi level [J]. *Journal of Shenyang Normal University*, 2007, 25(1): 25-27.
- [11] LIU Hongtao, ZHANG Lei, GUO Yunlong, et al. Reduction of graphene oxide to highly conductive graphene by Lawesson's reagent and its electrical applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 18(1): 3104.
- [12] 于平平. 石墨烯/聚苯胺柔性复合材料的制备及其电化学性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2014: 34-35.  
YU Pingping. Fabrication and electrochemical properties of graphene and polyaniline flexible composites [D]. Shanghai: Donghua University, 2014: 34-35.

## 征文通知

第15届亚洲纺织会议暨第九届中国纺织学术年会(ATC-15 & CTAC-9)将于2019年9月26-29日在绍兴/杭州举行。本届会议由中国纺织工程学会主办,主题是“新时代 新挑战 新机遇”。为保证会议的学术质量,吸引更多的原创的、高水平的学术论文,现公开征稿,欢迎广大在纺织服装领域及相关交叉领域开展研究与学习的学者、科研工作者及学生踊跃投稿。

### 征文范围

- |             |             |
|-------------|-------------|
| ◇ 先进纤维材料    | ◇ 纺织品测试与评价  |
| ◇ 纺织加工技术    | ◇ 高品质产业用纺织品 |
| ◇ 生态染整与绿色化学 | ◇ 现代纺织装备技术  |
| ◇ 服装设计与工程   | ◇ 可持续服装供应链  |

### 摘要提交

摘要可通过会议网站 <http://atc15.csp.escience.cn/> 在线提交。摘要经审核通过后大会秘书处将通知您再提交全文。摘要字数要求300字左右,采用word格式。要求同时提供中英文摘要(网上提交时,中英文摘要请放在一个文件中上传,先英文后中文)。

### 联系方式

单位: 中国纺织工程学会  
地址: 北京市朝阳区延静里中街3号  
电话: 010-65970181/65017711  
E-mail: atc15china@vip.126.com