

# 石墨烯复合材料在超级电容器中的研究进展

## Research Progress of Graphene Composites for Supercapacitor

邢瑞光 XING Rui-guang; 李亚男 LI Ya-nan

(内蒙古科技大学稀土学院, 包头 014010)

(College of Rare Earth, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

**摘要:** 至 2004 年石墨烯被发现以来,关于石墨烯复合材料的研究一直炙手可热。本文从聚苯胺/石墨烯和二氧化锰/石墨烯复合材料两方面,综述了这两种材料在超级电容器电极材料的研究进展,展望了以后在超级电容器电极材料上的良好应用前景。

**Abstract:** From graphene has been found in 2004 year, it has been focused on many researchers. In this paper, the research progress of polyaniline/graphene and manganese dioxide/graphene composites is reviewed for supercapacitor. The application and development of graphene composites as supercapacitor.

**关键词:** 石墨烯; 聚苯胺; 二氧化锰; 超级电容器

**Key words:** graphene; polyaniline; manganese dioxide; supercapacitor

中图分类号: TM53

文献标识码: A

文章编号: 1006-4311(2013)01-0027-02

碳元素广泛存在于自然界,除了最为人们所熟知的石墨和金刚石外,1985 年发现的富勒烯和 1991 年发现的碳纳米管扩大了碳材料的家族。也使人们对碳元素的多样性有了更深入的认识。同时,富勒烯和碳纳米管所引发的纳米科技对人类社的发展在未来有着极其重大的意义。作为碳材料中最新的一员—石墨烯是拥有  $sp^2$  杂化轨道的二维碳原子晶体,由英国曼彻斯特大学的 Geim 等<sup>[1]</sup>于 2004 年发现,并能稳定存在,这是目前世界上最薄的材料—单原子厚度的材料。石墨烯不仅有优异的电学性能(室温下电子迁移率可达  $200000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )<sup>[2]</sup>,质量轻,导热性好( $5000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )<sup>[3]</sup>,比表面积大( $2630\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>,它的杨氏模量( $1100\text{ GPa}$ )和断裂强度( $125\text{ GPa}$ )<sup>[5]</sup>也可与碳纳米管相媲美,而且还具有一些独特的性能,如量子霍尔效应、量子隧穿效应<sup>[6]</sup>等。由于以上独特的纳米结构和优异的性能,石墨烯可应用于许多的先进材料与器件中,如薄膜材料<sup>[7]</sup>、储能材料<sup>[4]</sup>、液晶材料<sup>[8]</sup>、机械谐振器<sup>[9]</sup>等。石墨烯是单层石墨,原料易得,所以价格便宜,不像碳纳米管那样价格昂贵,因此石墨烯有望代替碳纳米管成为聚合物基碳纳米复合材料的优质填料。在石墨烯诸多性质中,其中比表面积高和导电性好,最重要的是石墨烯本身的电容为  $21\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,达到了所有碳基双电层电容器的上限,这比其他碳材料都要高,是制造超级电容器的理想材料。

超级电容器 (Supercapacitors),也叫电化学电容器 (Electrochemical capacitors) 是一种能量密度和功率密度介于传统电容器和电池之间的新型储能器件,超级电容器兼具蓄电池和传统电容器的优点,如能量密度高、功率密度高、可快速充放电、循环寿命长、具有瞬时大电流放电及对环境无污染等特性,是近十年来发展起来的新型储能、节能设备。

由于石墨烯是理想的超级电容器填充材料,所以将其

与其他材料复合来制备超级电容器材料备受大家关注。复合材料主要有两类,第一种是石墨烯与高分子导电材料复合,其中研究最多的是石墨烯与聚苯胺复合材料。第二种是石墨烯与金属氧化物复合,其中研究最多的是石墨烯与二氧化锰复合材料。本文主要就这两种复合材料的研究做一简单综述。

石墨烯与聚苯胺复合材料在超级电容器材料方面应用,除了前面提到的石墨烯的特殊性能外,还有就是聚苯胺具有高电导率、易于合成、单体成本低等优点。Zhao 等<sup>[10]</sup>在酸性条件下利用原位聚合法制备了聚苯胺/石墨烯复合材料,发现聚苯胺均匀吸附在石墨烯的表面,或者均匀分散于石墨烯片层之间,在电流密度为  $0.1\text{ A/g}$  时,比电容高达  $480\text{ F/g}$ ,并且具有良好的循环性。Li 等<sup>[11]</sup>在石墨烯片上进行原位阳极电聚合生成聚苯胺,得到的复合材料抗张强度达到  $12.6\text{ MPa}$ ,有高而稳定的电化学电容(重量比容为  $233\text{ F/g}$ ,体积比容为  $135\text{ F/cm}^3$ ),超过其他许多现在可用的碳基柔性电极,因此在柔性超级电容器方面有很大前景。Shi 等<sup>[12]</sup>首先将化学改性的石墨烯与聚苯胺纤维配成稳定混合液,然后通过真空过滤得到石墨烯/聚苯胺纤维薄膜复合材料,在这些薄膜中聚苯胺纤维均匀分散在石墨烯夹层之间,复合材料有稳定的机械性能和高的柔韧性,能够弯曲很大的角度得到想要的形状,当改性石墨烯的含量为 44% 时电容最大,为  $210\text{ F/g}$ 。Yan 等<sup>[13]</sup>报道了通过一种简单快速的溶液混合,原位聚合的方法获得了聚苯胺与石墨烯的复合纸,这种复合材料有很好的电学性质,值得一提的是这个复合纸在生物领域有着潜在的应用价值。Wei 等<sup>[14]</sup>将官能化的石墨烯和聚苯胺纳米颗粒复合得到  $1046\text{ F/g}$  的电容,这几乎是纯聚苯胺材料的 2 倍。

第二种是石墨烯与金属氧化物复合,其中研究最多的是石墨烯与二氧化锰的复合材料。Wei 等<sup>[15]</sup>将高锰酸钾与石墨烯混合,利用微波辐射的方法将高锰酸钾还原成二氧化锰,还原成的二氧化锰沉积在石墨烯表面,这样的复合材料做阳极,活性炭做阴极得到电容为  $114\text{ F/g}$ ,循环次数可达到 1000 次得超级电容器。Yang 等<sup>[16]</sup>通过自组装的方

作者简介:邢瑞光(1982-),男,内蒙古呼和浩特人,内蒙古科技大学稀土学院讲师,研究方向为复合材料,有机化学;李亚男(1984-),女,河南焦作人,助教,研究方向为材料化学,有机化学。

# 风力发电机组机舱罩制造简述

## The Manufacture Outline on Nacelle Housing of Wind Turbine Generator

王凯 WANG Kai; 史航 SHI Hang; 程林志 CHENG Lin-zhi; 刘二恩 LIU Er-en

(许昌许继风电科技有限公司, 许昌 461000)

(Xuchang Xuji Wind Power Technology Co., Ltd., Xuchang 461000, China)

**摘要:** 机舱罩作为风力发电机组保护壳体, 其可靠性决定了风电机组运行的稳定性和使用寿命。本文结合玻璃钢材料、成型工艺、模具要求、尺寸控制、质量缺陷等多方面内容对风力发电机组机舱罩的制造过程进行简述。

**Abstract:** As protective shell of wind turbine generator system(WTGS), the reliability of nacelle housing determinates the reliability and service life of WTGS. The paper outlines the manufacturing process of the WTGS nacelle housing, including material of GRP, forming technique, requirements of mold, dimensional control and quality defects.

**关键词:** 风力发电; 玻璃钢; 机舱罩

**Key words:** wind power; GRP; nacelle housing

中图分类号: TM315

文献标识码: A

文章编号: 1006-4311(2013)01-0028-02

### 1 概述

机舱罩作为风力发电机组的重要部件, 是风力发电机组的防护结构, 使风力发电机组能在恶劣的气象环境中正常工作, 保护内部设备和人员不受风、雨、雪、盐雾、紫外辐射等外部环境因素的侵害。在这种环境条件下, 要保证风电机组正常工作 20 年, 就要求机舱罩具有高质量、高可靠性。

收稿日期: 2012 年 10 月 16 日。

作者简介: 王凯(1985-), 男, 陕西榆林人, 现供职许昌许继风电科技有限公司, 中级工程师, 毕业于西安理工大学, 本科学历, 从事风电机组机舱罩开发工作。

### 2 玻璃钢材料

玻璃钢具有质量轻、强度高、耐化学腐蚀、电绝缘、透微波等许多优良性能, 而且成型方法简单, 可以一次成型各种大型或具有复杂构型的制品<sup>[1]</sup>。聚酯玻璃钢和其他材料的拉伸强度与弹性模量等性能对比见表 1<sup>[1]</sup>。从表 1 中数据可以看出, 聚酯玻璃钢的比强度高于型钢、硬铝和杉木, 但比模量较低。经过合理的结构设计, 可以弥补其弹性模量的不足, 而且充分发挥其比强度以及其他优良性能<sup>[1]</sup>。故综合考虑到机舱罩的性能要求选择玻璃钢作为合适的材料, 制造机舱罩的玻璃钢是由不饱和聚酯树脂和玻璃纤维增强材料构成的。

法得到多层聚二烯丙基二甲基氯化铵改性的墨烯石和二氧化锰的复合材料具有较高的电容和较高的循环次数。

综上所述, 随着社会不断地进步, 资源不断地消耗, 经济不断地发展, 石墨烯复合材料必将在未来的电子领域发挥极其重要的作用。

#### 参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306, 666.
- [2] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.*, 2008, 146, 351.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.*, 2008, 8, 902.
- [4] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett.*, 2008, 8, 3498.
- [5] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321, 385.
- [6] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438, 201.
- [7] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 2007, 448, 457.
- [8] Blake P, Brimicombe P D, Nair R R, et al. Graphene-based liquid crystal device. *Nano Lett.*, 2008, 8, 1704.
- [9] Bunch J S, Zande A M, Verbridge S S, et al. Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science*, 2008,

315, 490.

- [10] Zhang K, Zhang L L, Zhao X S, Wu J. Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Mater.*, 2010, 22, 1392.
- [11] Wang D-W, Li F, Zhao J, Ren W, et al. Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode. *ACS Nano*, 2009, 3, 1745.
- [12] Wu Q, Xu Y, Yao Z, Liu A, Shi G. Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films. *ACS Nano*, 2010, 4, 1963.
- [13] Yan X, Chen J, Yang J, Xue Q, Miele P. Fabrication of Free-Standing, Electrochemically Active, and Biocompatible Graphene Oxide-Polyaniline and Graphene-Polyaniline Hybrid Papers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2, 2521.
- [14] Yan J, Wei T, Shao B, Fan Z, Qian W, Zhang M, Wei F. Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance. *Carbon*, 2010, 48, 487.
- [15] Fan Z, Yan J, Wei T, Zhi L, Ning G, Li T, Wei F. Asymmetric Supercapacitors Based on Graphene/MnO<sub>2</sub> and Activated Carbon Nanofiber Electrodes with High Power and Energy Density. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 2366.
- [16] Li Z, Wang J, Liu X, Liu S, Qu J, Yang S. Electrostatic layer-by-layer self-assembly multilayer films based on graphene and manganese dioxide sheets as novel electrode materials for supercapacitors. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 3397.