

# 柔性超级电容器硫掺杂石墨烯/导电聚合物 复合电极材料的制备及性能研究

秦英<sup>1</sup>, 姚焯<sup>1</sup>, 郑丽君<sup>1</sup>, 包硕<sup>1</sup>, 李鹏<sup>2</sup>, 郭诗淇<sup>1</sup>

(1. 辽宁科技大学 材料与冶金学院, 鞍山 114001; 2. 鞍钢股份有限公司能源电力总厂发电事业部, 鞍山 114021)

**摘要:** 物联网、智能医疗和可穿戴电子设备的迅猛发展, 对高性能柔性储能器件的要求日益迫切。超级电容器(SCs)因其高功率密度和长循环寿命成为理想选择, 然而, 传统电极材料在柔性条件下常面临比电容有限、机械柔韧性不足以及长期循环稳定性不佳的共性问题, 严重制约了其在实际设备中的应用。针对上述挑战, 本研究旨在开发一种兼具高电化学性能与优异机械柔性的新型电极材料。将硫掺杂石墨烯(SGO)与两种导电聚合物——聚苯胺(PANI)和聚吡咯(PPy)进行三元复合, 混合的纳米 PANI/PPy 导电聚合物相互交织, 形成了高导电性的分级多孔网络。SGO 中引入的硫原子有效扩大了石墨烯的层间距, 显著缓解了石墨烯片层的堆叠问题, 使其暴露更多的活性表面。电化学测试结果表明, 所制备的 SGO/PANI/PPy 三元复合电极材料表现出卓越的性能, 其比电容高达  $561.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在功率密度为  $250.62 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 器件的能量密度达到  $19.51 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。该电极在经历 10000 次连续充放电循环后, 仍能保持 98.12% 的初始电容。本研究证实了该三元复合材料作为柔性 SCs 电极的应用潜力, 为通过多组分协同和结构设计解决柔性储能器件的性能瓶颈提供了新的思路。

**关键词:** 硫掺杂石墨烯; 聚苯胺; 聚吡咯; 柔性超级电容器

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)05-0604-07

## Sulfur-doped Graphene/Conductive Polymer Composites: Preparation and Performance as Electrode of Flexible Supercapacitor

QIN Ying<sup>1</sup>, YAO Zhuo<sup>1</sup>, ZHENG Lijun<sup>1</sup>, BAO Shuo<sup>1</sup>, LI Peng<sup>2</sup>, GUO Shiqi<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114001, China; 2. Power Generation Division, Energy & Power Complex, Angang Steel Company Limited, Anshan 114021, China)

**Abstract:** With the rapid development of the Internet of Things, smart healthcare, and wearable electronics, there is an increasingly urgent demand for high-performance flexible energy storage devices. Supercapacitors (SCs) have emerged as promising candidates due to their high power density and long cycle life. However, conventional electrode materials often suffer from limited specific capacitance, insufficient mechanical flexibility, and poor

收稿日期: 2025-09-27; 收到修改稿日期: 2025-11-29; 网络出版日期: 2025-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(52274296); 辽宁科技大学博士科研基金(6003000242)

National Natural Science Foundation of China (52274296); Doctoral Scientific Research Foundation of University of Science and Technology Liaoning (6003000242)

作者简介: 秦英(2002-), 男, 硕士研究生. E-mail: qinying0570@163.com

QIN Ying (2002-), male, Master candidate. E-mail: qinying0570@163.com

通信作者: 姚焯, 讲师. E-mail: yaozhuo1986@163.com; 郑丽君, 副教授. E-mail: lijunzheng@ustl.edu.cn

YAO Zhuo, lecturer. E-mail: yaozhuo1986@163.com; ZHENG Lijun, associate professor. E-mail: lijunzheng@ustl.edu.cn

long-term cycling stability under flexible conditions, which severely restricts their practical application. To address these challenges, this study aims to develop a novel electrode material that combines high electrochemical performance with excellent mechanical flexibility. By constructing a ternary composite of sulfur-doped graphene oxide (SGO) with two conductive polymers, polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPy), a highly conductive hierarchical porous network is formed through the interweaving of mixed nano-sized PANI and PPy. The incorporation of sulfur atoms into SGO effectively enlarges the interlayer spacing of graphene, significantly mitigating the restacking of graphene sheets and thereby exposing more active surfaces. Electrochemical tests demonstrate that the as-prepared SGO/PANI/PPy ternary composite electrode exhibits outstanding performance, delivering a high specific capacitance of  $561.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ . At a power density of  $250.62 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ , the device achieves an energy density of  $19.51 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Moreover, the electrode retains 98.12% of its initial capacitance after 10000 consecutive charge-discharge cycles. This work confirms the great potential of the ternary composite as an electrode for flexible supercapacitors and provides new insights into addressing the performance limitations of flexible energy storage devices through multi-component synergy and structural design.

**Key words:** sulfur-doped graphene; polyaniline; polypyrrole; flexible supercapacitor

随着对高效、快速响应储能设备需求的激增, SCs 成为备受关注的储能技术之一<sup>[1]</sup>。凭借出色的功率密度、快速的充放电速率和优异的循环寿命, SCs 在便携式电子设备和大规模储能系统等多个应用场景中展现出巨大的潜力<sup>[2]</sup>。但其能量密度相对较低以及机械性能不佳, 限制了更广泛领域的应用。柔性 SCs 作为一种有效的解决方案, 具有良好的机械灵活性和轻便性, 成为新兴应用中的优选方案<sup>[3-4]</sup>。研究者们通过掺杂、复合等方法, 增强电极材料的导电性, 确保电荷的高效转移, 以进一步提升其性能。

单层石墨烯因其高载流子迁移率和大比表面积, 成为一种潜力巨大的 SCs 电极材料<sup>[5-7]</sup>。然而, 通过溶液或气体方法制备的独立石墨烯片, 由于  $\pi$ - $\pi$  相互作用和范德瓦尔斯力的影响, 往往会出现褶皱、聚集和重新堆积的现象。这些结构缺陷导致其比表面积大幅降低, 从而显著减少了电化学活性位点的数量, 并降低了离子转移速率。据报道<sup>[8-9]</sup>, 通过引入掺杂原子来扩大石墨烯的层间距可以缓解石墨烯纳米片聚集。Zhu 等<sup>[10]</sup>在超高温下利用短脉冲加热非晶炭黑合成了掺氮石墨烯, 所得样品具有高倍率性能和稳定的电化学性能等优点。组装的准固态对称超级电容器(Symmetric supercapacitor device, SSD)显示出  $16.9 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  的高能量密度, 10000 次循环后电容保持率为 91.2%。

导电聚合物具有独特的重叠  $\pi$  轨道, 电子可在不同的分子链之间自由移动<sup>[11]</sup>。高氧化还原活性使其比电容比传统 SCs 高出数倍<sup>[12]</sup>。此外, 它们灵活性出色<sup>[13]</sup>、成本低、制备方法简易<sup>[14]</sup>, 在柔性 SCs

中的应用前景广阔。由于纯导电聚合物电导率较低且电子转移速率不及石墨烯, 石墨烯支撑的导电聚合物复合材料研究正迅速兴起。Marwat 等<sup>[15]</sup>开发了一种由 Ni-Co-Mn 金属有机骨架、聚苯胺和还原氧化石墨烯组成的三元复合材料, 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, 比电容达  $1007 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 1500 次循环后容量保持率为 115%。

针对 SCs 电极材料在赝电容贡献、导电性和结构稳定性之间难以协同优化的问题, 本研究通过一步水热法制备硫掺杂石墨烯(SGO), 并采用双原位聚合法沉积聚苯胺(PANI)与聚吡咯(PPy)制备三元复合电极材料, 系统研究其 SC 性能。该复合材料形成稳固的三维导电网络, 避免了充放电过程中因体积变化导致的活性材料脱落和团聚。本研究为开发兼具高比电容、优异倍率性能和长循环寿命的高性能柔性 SCs 电极材料提供了新思路。

## 1 实验方法

### 1.1 还原氧化石墨烯(rGO)和硫掺杂石墨烯(SGO)的合成

将 0.5 g 氧化石墨烯(GO)分散于 40 mL 水中, 超声处理 1 h。然后加入 0.7 g 抗坏血酸, 在  $90^\circ\text{C}$  水热反应 2.5 h。反应后冷却至室温, 产物过滤、洗涤, 最后冷冻干燥, 得到 rGO。

在烧杯中依次加入 30 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液、10 mL  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 GO 分散液以及 1.549 g 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (GO 与 S 原子质量比为 1 : 1)。溶液

均匀混合后, 在 150 °C 下反应 2 h, 洗涤至中性, 过滤并冷冻干燥, 得到 SGO。

## 1.2 SGO/PANI/PPy 复合材料(PPG)的合成

以 SGO 为基底, 制备三元复合材料, SGO 按照不同比例负载 PANI 和 PPy。

以 PPG1 为例, 将 0.1 g SGO 超声 2 h, 分散在 30 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中。加入 0.1 g 苯胺搅拌 0.5 h, 以 1 : 1 摩尔比(相对于苯胺)加入硫酸铵, 搅拌 3 h。然后, 加入 0.1 g 吡咯并搅拌 0.5 h, 并以 1 : 1 摩尔比(相对于吡咯)引入额外的硫酸铵, 搅拌 3 h。所得沉淀洗涤至中性, 干燥。所得样品记为 PPG<sub>x</sub> (SGO : PANI : PPy=1 : *x* : *x*(质量比), *x*=1, 5, 10)。

实验试剂、器件制备步骤与测试仪器见补充材料。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构和形貌的表征

rGO 的扫描电子显微镜(SEM)照片(图 1(a))显示了典型边缘卷曲的石墨烯形态。由于片层间范德瓦尔斯力的相互作用, 大多数 rGO 片重新堆叠成乱层无序的状态。与 rGO 相比, SGO(图 1(b))片层边缘翘曲更少, 这归因于 rGO 片之间嵌入硫原子。此外, 一些 SGO 片材的表面/边缘上存在不均匀分布的细小硫纳米粒子(图 1(b))。所制备 PPy(图 1(c))为平均直径 200 nm 的球形颗粒, 这些颗粒聚集成微米大小的不规则团聚体, 该现象与文献[16]报道结果一致。大多数 PANI 颗粒呈现出较为不规则的形态, 但尺寸较小, 粒径小于 100 nm (图 1(d)), 同时也可观察到少数颗粒的尺寸达到 1 μm。在 PPG1、PPG5 样品中, 均观察到类似的形态特征。图 1(e, f)中 PPy 与 PANI 完全覆盖在 SGO 表面, 形成了相互连接的多孔三维结构, 这种结构有助于提升电荷传输和存储效率。

C、O、N 和 S 的 EDS 元素分布如图 1(g)所示。其中 C 元素分布最为广泛且强度最高, 轮廓与材料骨架完美重合, 这主要归因于石墨烯基底以及导电高分子链。N 元素均匀且连续地分布于整个多孔网络结构中, 说明 PANI 和 PPy 已成功负载于 SGO 上。值得注意的是, S 元素信号虽然相对较弱, 但其在材料中均匀分布, 且分布区域与 C、N 元素高度一致, 证实了 S 原子已成功掺杂到碳材料骨架中, 而非以杂质相的形式单独存在。此外, 材料中存在的 O 元素可能源于前驱体或制备过程中引入的含氧官能团。

PPG5 的比表面积为 36.69 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 这得益于材料与比表面积为 89.50 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 的 SGO 复合。图 2(a)

中五个样品的氮气吸附-解吸等温线均显示出典型的 IV 型等温线特征, 证实材料具有典型介孔结构。与 rGO 相比, SGO 表现出更高的吸附容量, 这进一步验证了通过硫掺杂引入的结构缺陷与介孔共同作用能够有效提升表面活性。在相对压力接近 1.0 时, SGO 的吸附容量增至约 260 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 明显高于其他材料, 表明其具有更大的孔体积。这是因为硫原子成功扩大了石墨烯的层间距, 使其暴露出更多的孔道与离子存储位点。PPG5 的吸附容量也明显大于 PPG1, 这一优势归因于高含量的导电聚合物在 rGO 层之间形成刚性支撑结构, 显著增加了层间距。相比之下, PANI 和 PPy 的比例不当, 导致 PPG1 的吸附容量最小, 且孔径分布最为集中和狭窄。

图 2(b)为所制备样品的 XRD 图谱。rGO 在 2θ=26.5° (002)出现了典型的 rGO 特征峰, 基于 Bragg 和 Scherrer 方程估算晶体区域的尺寸, 厚度约为 2.3 nm, 平均层间距为 0.343 nm, 横向长度约为 9.0 nm, 证实了 rGO 的成功合成。

对于 SGO 样品, 通过计算可知(002)面的层间距为 0.388 nm, 大于 rGO 的层间距, 主要是硫原子嵌入石墨烯层间造成的。此外, (100)峰消失, 表明在硫原子掺杂后, 石墨烯纳米片的堆积显著减少。在 2θ=23.0°处的特征峰为正交相硫纳米粒子(222)。与文献[17]报道的硫掺杂石墨烯样品一致。对于 PPG1、PPG5、PPG10 样品来说, 聚合物包覆后材料主要呈无定形态, 导致样品的 XRD 图谱无明显特征峰存在。

图 2(c)为 rGO、SGO 和 PPG5 样品的拉曼光谱图。rGO 在 1330 和 1590 cm<sup>-1</sup>处有两个特征拉曼峰, 分别对应石墨烯基材料的 D 带和 G 带。D 带和 G 带的峰强度比(*I*<sub>D</sub>/*I*<sub>G</sub>)与石墨烯基材料中缺陷位点数量密切相关<sup>[18]</sup>。rGO 的 *I*<sub>D</sub>/*I*<sub>G</sub> 为 1.20, SGO 为 1.41, PPG5 为 1.10, 均大于 1, 说明样品都存在一定程度的无序性和结构缺陷。SGO 的 *I*<sub>D</sub>/*I*<sub>G</sub> 远大于 rGO, 说明硫掺杂使得能级匹配发生变化。引入硫原子导致电子云重新分布, 使得电荷转移变得更加复杂。硫掺杂后 SGO 具有更多的缺陷位点与更大的层间距, 促进了电荷的局部传输<sup>[19]</sup>。PPG5 的 *I*<sub>D</sub>/*I*<sub>G</sub> 最小, 表明其石墨化程度较高, 结构更加有序。导电聚合物的电子云密度较高, 在与石墨烯结合时, 可能通过 π-π 相互作用影响石墨烯的电子结构, 从而优化能级匹配, 提高电荷传输效率。

### 2.2 电化学性能分析

图 3(a)为三电极体系中所制备电极材料在 2 mV·s<sup>-1</sup>

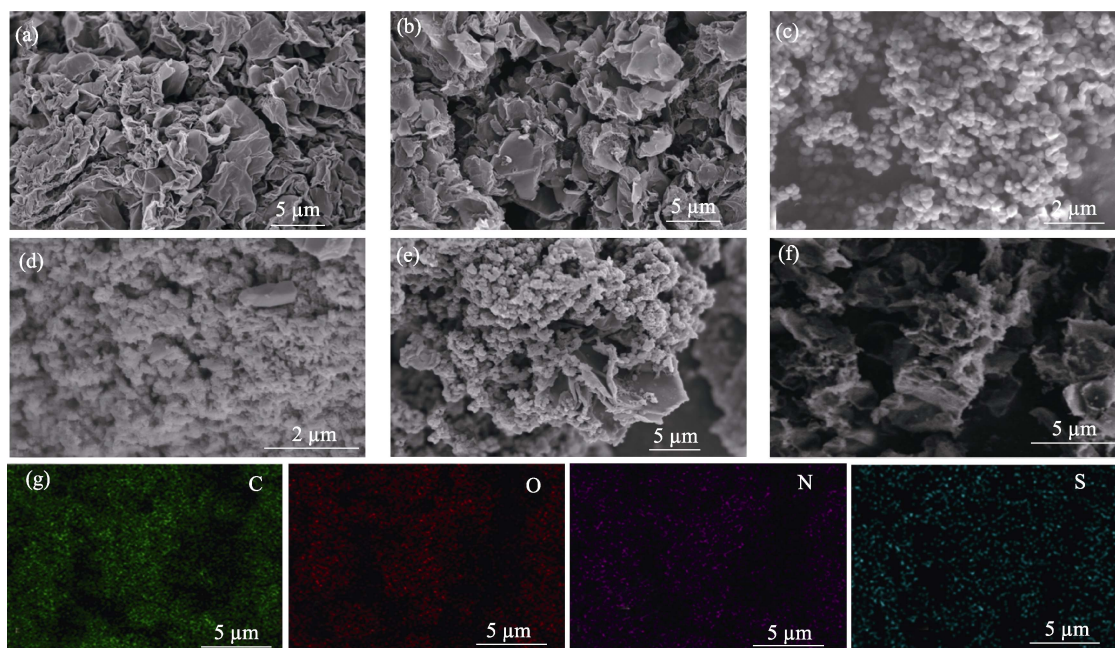


图1 (a) rGO、(b) SGO、(c) PPy、(d) PANI、(e) PPG1 和(f) PPG5 的 SEM 照片; (g) PPG5 的 EDS 元素分布图  
Fig. 1 SEM images of (a) rGO, (b) SGO, (c) PPy, (d) PANI, (e) PPG1 and (f) PPG5; (g) EDS elemental distribution mappings of PPG5

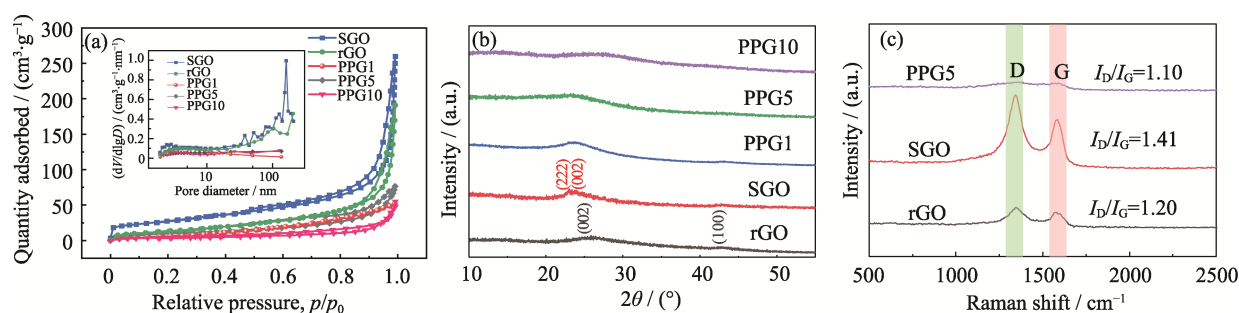


图2 rGO、SGO、PPG1、PPG5、PPG10 的(a)氮气吸附-解吸等温线和孔径分布曲线(插图)以及(b) XRD 图谱; (c) rGO、SGO 和 PPG5 的拉曼光谱图  
Fig. 2 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves (inset), and (b) XRD patterns of rGO, SGO, PPG1, PPG5 and PPG10; (c) Raman spectra of rGO, SGO and PPG5

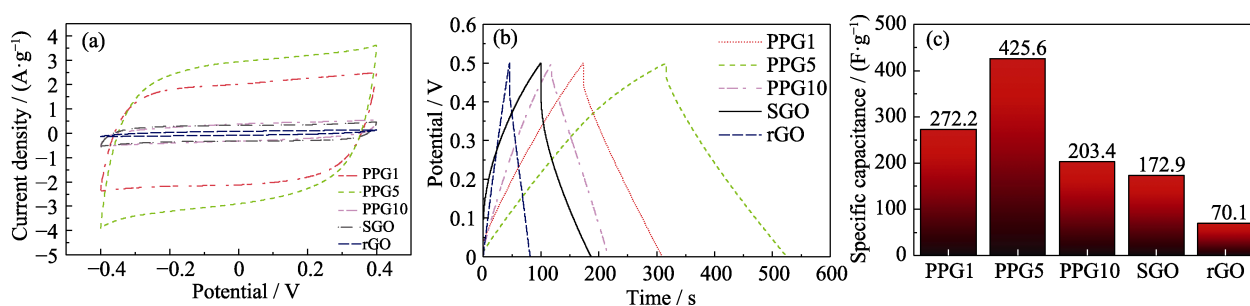


图3  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 电解液中不同三电极体系(a)在  $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率下的 CV 曲线, (b)在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的 GCD 曲线和(c)比电容

Fig. 3 (a) CV curves at a scan rate of  $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (b) GCD curves at a current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  and (c) corresponding specific capacities of different three-electrode systems with  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH electrolyte

扫描速率下的循环伏安(CV)曲线。所有样品的 CV 曲线均呈现标准的矩形,说明样品的电化学性能以双电层电容主导。其中 PPG5 具有更大的面积,这

是因为SGO优化了复合材料的孔结构,并在负载适量的两种导电聚合物后,比表面积显著增大。加入 PPy 和 PANI 可以形成均匀的三维导电网络,促进电

子转移, 提高比电容。当 PANI 与 PPy 的比例过高时, 聚合物会覆盖更多的活性位点, 减少有效的离子传输路径, 从而降低比电容。

图 3(b)为样品的三电极体系在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的恒电流充放电(GCD)曲线, 均呈近似对称的等腰三角形, 反映了 SC 为典型的双层电容, 以及理想的容量特性和快速的电化学反应。根据 GCD 曲线计算 SC 的比电容(图 3(c))发现, 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下 PPG5 比电容为  $425.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。PPG1 与 PPG10 的比电容分别为  $272.2$  和  $203.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 均高于 SGO 的  $172.9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  和 rGO 的  $70.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

为进一步评估 PPG5 样品在实际应用中的性能, 将其组装成柔性 SSD, 电解质为吸收  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 的聚丙烯酸凝胶, 电压窗口为  $0 \sim 0.5 \text{ V}$ 。当扫描速率从  $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  增加到  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时(图 4(a)), CV 曲线仍然保持相似的矩形形状, 体现了样品的快速电荷传输动力学和较小的极化效应。

图 4(b)为该柔性 SSD 在不同电流密度( $1 \sim 7 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ )下的倍率性能。在不同的电流密度下, GCD 曲线仍呈对称的三角形, 表明其具有出色的双电层电容行为和快速的电化学反应, 反映了内部从电极到电解质的高效电荷传输过程与各组件间良好的协同作用。该样品在  $1$ 、 $2$ 、 $3$ 、 $5$ 、 $7 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, 比电容分别为  $561.8$ 、 $451.4$ 、 $289.8$ 、 $237.1$  和  $209.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 高于其他文献报道的 SSD 电极材料(表 1)<sup>[20-29]</sup>。

图 4(d)为 PPG5 柔性 SSD 的 Nyquist 谱图, 器件的内阻( $R_s$ )为  $1.58 \Omega$ , 电荷转移电阻( $R_{ct}$ )为  $2.01 \Omega$ 。器件的低电阻源于导电聚合物与碳布基底间良好的界面接触和材料自身的高导电性, 低频区的斜率大, 表明电解液中  $\text{OH}^-$  能够更快扩散到电极表面, 高频区的低内阻体现了材料整体高效的电子传输能力。柔性 SSD 的最大能量密度为  $19.51 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 功率密度为  $250.62 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 4(e)), 优于已有报道<sup>[30-35]</sup>。在 10000 次充放电循环后, 电容保持率达  $98.12\%$

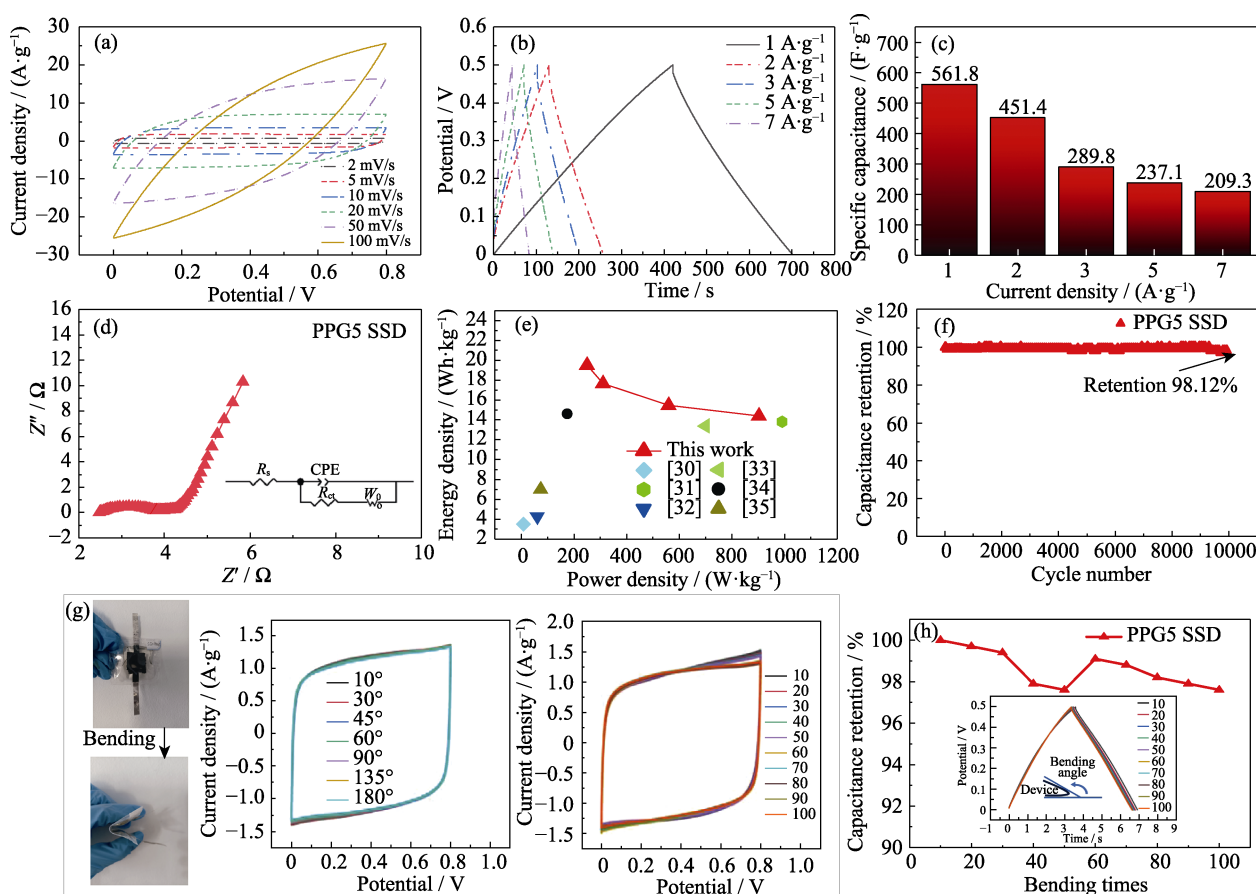


图 4 PPG5 柔性 SSD 的性能

Fig. 4 Performance of PPG5 flexible SSD

(a) CV curves at scan rates of  $2 \sim 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (b) GCD curves at current densities of  $1 \sim 7 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (c) Specific capacity at current densities of  $1 \sim 7 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (d) Nyquist plots; (e) Ragone plots compared with literature<sup>[30-35]</sup>; (f) Capacitance retention after 10000 cycles at a current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (g) Pictures of bending tests (left), and CV curves of different bending angles (middle) and different bending times (right); (h) Capacitance retention and GCD curves (inset) of different bending times. Colorful figures are available on website

表 1 PPG5 与文献中柔性 SSD 电极材料的性能对比<sup>[20-29]</sup>

Table 1 Comparison of PPG5 and electrode materials of reported flexible SSD<sup>[20-29]</sup>

| No. | Electrode                      | Specific capacitance/(F·g <sup>-1</sup> ) | Ref.      |
|-----|--------------------------------|-------------------------------------------|-----------|
| 1   | PPy/Carbon fiber               | 209 (@0.5 mA·cm <sup>-2</sup> )           | [20]      |
| 2   | GO/PPy                         | 240.4 (@10 mV·s <sup>-1</sup> )           | [21]      |
| 3   | Nanotubular graphene/PPy       | 514 (@0.2 A·g <sup>-1</sup> )             | [22]      |
| 4   | Carbon nanofibers/rGO/PPy      | 405 (@0.25 mA·cm <sup>-2</sup> )          | [23]      |
| 5   | Pt-CPPy/PANI                   | 325 (@0.5 A·g <sup>-1</sup> )             | [24]      |
| 6   | 3D PPy                         | 168 (@2.0 mA·cm <sup>-2</sup> )           | [25]      |
| 7   | PPy nanotubes/MoS <sub>2</sub> | 481 (@0.5 A·g <sup>-1</sup> )             | [26]      |
| 8   | Carbon nanotubes/PANI          | 541 (@-)                                  | [27]      |
| 9   | PANI-PPy/Wood                  | 360 (@0.2 A·g <sup>-1</sup> )             | [28]      |
| 10  | PPy/Black phosphorus           | 497.5 (@0.5 A·g <sup>-1</sup> )           | [29]      |
| 11  | PPG5                           | 561.8 (@1 A·g <sup>-1</sup> )             | This work |

(图 4(f)), 循环性能优良。这是因为 PPy 与 PANI 相互交织, 共同缓冲充放电过程中复合材料体积变化, 碳布基底提供柔性支撑和电荷快速收集能力, 二者协同作用保障了复合电极材料在长循环过程中电化学稳定性。弯曲 PPG5 柔性 SSD 的光学照片及弯曲条件下的 CV 曲线如图 4(g)所示。随着弯曲角度的增加, CV 闭环的形状几乎保持不变, 表明该材料具有良好的机械柔性。当 180°弯折器件时, 随着弯曲循环次数增加到 100 次, CV 曲线形状几乎没有变化。图 4(h)为该柔性 SSD 在弯折不同次数后的电容保持率, 180°弯曲 100 次后, 器件电容保持率达 97.6%。优异的机械柔性 with 循环稳定性源于碳布基底与导电聚合物形成的稳固协同体系, 通过石墨烯片层与导电聚合物颗粒交织, 使复合材料能够承受反复的形变并保持长久的电化活性。

3 结论

本研究通过水热和原位聚合方法合成了 SGO/PANI/PPy 三元柔性电极材料。通过优化导电聚合物比例, 确定了最佳的柔性电极材料。在 rGO 中引入硫原子可以有效地扩大层间距, 减少 rGO 片层聚集引起的堆叠现象, 缓解导电聚合物负载引起的离子传输堵塞问题。PPG5 电极柔性 SSD 在 1 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下的比电容达 561.8 F·g<sup>-1</sup>; 在 250.62 W·kg<sup>-1</sup> 功率密度下, 能量密度为 19.51 Wh·kg<sup>-1</sup>; 10000 次充放电循环后电容保持率达到 98.12% (1 A·g<sup>-1</sup>), 100 次弯折后电容保持率达到 97.6%。本研究为发展下一代高性能、长寿命的柔性储能器件提供了重要的设计思路。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/>

10.15541/jim20250375 查看。

参考文献:

[1] DING L, JIANG R, TANG Z L, *et al.* MXene: nanoengineering and application as electrode materials for supercapacitors. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(6): 619.

[2] LI Z H, TAN M J, ZHENG Y H, *et al.* Application of conductive metal organic frameworks in supercapacitors. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(7): 769.

[3] 方雪, 阚侃, 马宇良, 等. 基于 MXene 的可印刷柔性超级电容器的研究进展. *化学与粘合*, 2025, **47**(4): 455.

[4] 邢鑫鑫, 刘吉双, 朱岩, 等. 电极材料在柔性超级电容器中的进展. *精细化工*, 2025, **42**(6): 1221.

[5] AJAJ Y, AL-SALMAN H N K, HUSSEIN A M, *et al.* Effect and investigating of graphene nanoparticles on mechanical, physical properties of polylactic acid polymer. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2024, **9**: 100612.

[6] LALIRE T, LONGUET C, TAGUET A. Electrical properties of graphene/multiphase polymer nanocomposites: a review. *Carbon*, 2024, **225**: 119055.

[7] ZHAO Y, QIAO W, WANG H, *et al.* Introducing phosphoric acid to fluorinated polyimide towards high performance laser induced graphene electrodes for high energy micro-supercapacitors. *Carbon*, 2024, **230**: 119665.

[8] LU J, LI Y, LI S, *et al.* Self-assembled platinum nanoparticles on sulfonic acid-grafted graphene as effective electrocatalysts for methanol oxidation in direct methanol fuel cells. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 21530.

[9] ALMARZOGUE M, GENCTEN M, OZSIN G. Production of sulphur-doped graphene oxide as an anode material for Na-ion batteries. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2024, **13**(7): 071001.

[10] ZHU S, ZHANG F, LU H G, *et al.* Flash nitrogen-doped graphene for high-rate supercapacitors. *ACS Materials Letters*, 2022, **4**(10): 1863.

[11] ELUMALAI P, CHARLES J, KENNEDY L J. Fabrication of PPy/PANI/MnO<sub>2</sub>-based electrode and its electrochemical evaluation for supercapacitor applications. *Ionics*, 2024, **30**(11): 7397.

[12] WANG H, LIN J, SHEN Z X. Polyaniline (PANI) based electrode materials for energy storage and conversion. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2016, **1**(3): 225.

[13] TUNDWAL A, KUMAR H, BINOJ B J, *et al.* Developments in conducting polymer-, metal oxide-, and carbon nanotube-based

- composite electrode materials for supercapacitors: a review. *RSC Advances*, 2024, **14**(14): 9406.
- [14] TROPP J, COLLINS C P, XIE X, *et al.* Conducting polymer nanoparticles with intrinsic aqueous dispersibility for conductive hydrogels. *Advanced Materials*, 2024, **36**(1): 2306691.
- [15] MARWAT M A, ISHFAQ S, ADAM K M, *et al.* Enhancing supercapacitor performance of Ni–Co–Mn metal–organic frameworks by compositing it with polyaniline and reduced graphene oxide. *RSC Advances*, 2024, **14**(3): 2102.
- [16] ZHAO J, WU J, LI B, *et al.* Facile synthesis of polypyrrole nanowires for high-performance supercapacitor electrode materials. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2016, **26**(3): 237.
- [17] SUN X, GAO X, CHEN J, *et al.* Ultrasmall Ru nanoparticles highly dispersed on sulfur-doped graphene for HER with high electrocatalytic performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(43): 48591.
- [18] 马茹萍, 罗剑, 吕彦, 等. 锰氧化物/聚苯胺/石墨烯三元复合电极材料的制备及电化学性能. 武汉工程大学学报, 2023, **45**(6): 641.
- [19] 蓝瑞嵩, 刘丽华, 张倩, 等. 硫掺杂石墨烯作为 MFC 阴极性能和生物毒性检测. 化工进展, 2024, **43**(6): 3430.
- [20] DIANATDAR A, MUKHERJEE A, BOSE R K. Oxidative chemical vapor deposition of polypyrrole onto carbon fabric for flexible supercapacitive electrode material. *Synthetic Metals*, 2023, **298**: 117444.
- [21] KANDASAMY S K, KANDASAMY K. Structural and electrochemical analysis of microwave-assisted synthesis of graphene/polypyrrole nanocomposite for supercapacitor. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, **14**(5): 4718.
- [22] KASHANI H, CHEN L, ITO Y, *et al.* Bicontinuous nanotubular graphene–polypyrrole hybrid for high performance flexible supercapacitors. *Nano Energy*, 2016, **19**: 391.
- [23] ZHANG Y, SHANG Z, SHEN M, *et al.* Cellulose nanofibers/reduced graphene oxide/polypyrrole aerogel electrodes for high-capacitance flexible all-solid-state supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(13): 11175.
- [24] OH J, KIM Y K, LEE J S, *et al.* Highly porous structured polyaniline nanocomposites for scalable and flexible high-performance supercapacitors. *Nanoscale*, 2019, **11**(13): 6462.
- [25] GUO M, ZHOU Y, SUN H, *et al.* Interconnected polypyrrole nanostructure for high-performance all-solid-state flexible supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2019, **298**: 918.
- [26] YADAV R, SAINI A, CHOUDHARY J, *et al.* High-performance flexible supercapacitor based on morphology tuned polypyrrole/molybdenum disulfide nanocomposites. *Energy Storage*, 2023, **5**(8): e477.
- [27] PANASENKO I V, BULAVSKIY M O, IURCHENKOVA A A, *et al.* Flexible supercapacitors based on free-standing polyaniline/single-walled carbon nanotube films. *Journal of Power Sources*, 2022, **541**: 231691.
- [28] JIAO Y, LI J. Polyaniline–polypyrrole nanocomposites using a green and porous wood as support for supercapacitors. *Frontiers of Agricultural Science and Engineering*, 2019, **6**(2): 137.
- [29] LUO S, ZHAO J, ZOU J, *et al.* Self-standing polypyrrole/black phosphorus laminated film: promising electrode for flexible supercapacitor with enhanced capacitance and cycling stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(4): 3538.
- [30] ÇEKİÇ M G, KARACA E, PEKMEZ N Ö. A facile one-step electrosynthesis of polypyrrole/nano-SbO<sub>x</sub> composite for supercapacitors. *Synthetic Metals*, 2023, **293**: 117262.
- [31] ARYADEVI G, JOSEPH G, MATHEW V R, *et al.* Optimizing the electrochemical properties of PPy/ZnO nanocomposites for supercapacitor electrode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2024, **35**(21): 1490.
- [32] YUKSEL R, ALPUGAN E, UNALAN H E. Coaxial silver nanowire/polypyrrole nanocomposite supercapacitors. *Organic Electronics*, 2018, **52**: 272.
- [33] LI Z, YAO M, ZHANG L, *et al.* Preparation of flexible and free-standing polypyrrole/graphene film electrodes for supercapacitors. *New Journal of Chemistry*, 2022, **46**(37): 17776.
- [34] ROOHI Z, MIGHRI F, ZHANG Z. A flexible, lightweight, and high-performance supercapacitor made of nanofibrous polypyrrole electrodes. *ACS Omega*, 2025, **10**(29): 31600.
- [35] KWON H, HAN D J, LEE B Y. All-solid-state flexible supercapacitor based on nanotube-reinforced polypyrrole hollowed structures. *RSC Advances*, 2020, **10**(68): 41495.

## 补充材料

柔性超级电容器硫掺杂石墨烯/导电聚合物  
复合电极材料的制备及性能研究秦英<sup>1</sup>, 姚焯<sup>1</sup>, 郑丽君<sup>1</sup>, 包硕<sup>1</sup>, 李鹏<sup>2</sup>, 郭诗淇<sup>1</sup>

(1. 辽宁科技大学 材料与冶金学院, 鞍山 114001; 2. 鞍钢股份有限公司能源电力总厂发电事业部, 鞍山 114021)

## S1.1 实验材料

石墨粉(98%)、浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 质量分数 98%)、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%)、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 质量分数 30%)。高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )、五水硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、无水乙醇均为分析纯, 购自麦克林生化科技有限公司。 $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)、苯胺(ANI)、吡咯(Py)、硫酸铵(APS)、氢氧化钾(KOH)、过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、 $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、丙烯酸(AA)、抗坏血酸(AC)、丙烯酸钾(PA)均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。去离子水为实验室自制。

## S1.2 氧化石墨烯(GO)的制备

氧化石墨烯(GO)采用改进的 Hummers 法<sup>[S1]</sup>合成。将 2.0 g 石墨粉加入  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 9 : 1$  (体积比)的酸溶液中, 磁力搅拌下, 缓慢分次加入 12.0 g  $\text{KMnO}_4$  至完全溶解。随后, 将反应溶液置于 55 °C 水浴中, 持续搅拌 30 h。反应完成后, 加入 300 g 碎冰, 通过磁力搅拌至完全溶解并冷却至室温。接着, 加入 3 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 溶液变为亮黄色。最后, 采用 10% (体积分数)  $\text{HCl}$ 、无水乙醇和去离子水依次对溶液进行多次离心洗涤, 直至 pH 达到中性, 冷冻干燥后, 得到深棕色氧化石墨烯, 储存待用。

## S1.3 聚丙烯酸水凝胶电解质的合成

改进文献[S2]的合成方法, 在密闭容器内将 1.5 g 木薯淀粉分散在 30 mL 去离子水中, 在 90 °C 下搅拌 1 h。3.936 g  $\text{KOH}$  溶解于 15 mL 去离子水中, 将 0.0084 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  和 0.009 g  $\text{MBA}$  依次引入该碱性溶液中, 然后逐滴加入 6 g  $\text{AA}$ 。将该反应混合物在室温下搅拌 40 min, 得到 PA 溶液。随后, 在加热的淀粉悬浮液中逐滴加入 PA 溶液, 并连续搅拌 1 h。所得杂化前驱体在 80 °C 下热固化 3 h, 得到聚丙烯酸水凝胶。

## S1.4 结构和形态特征

采用 X 射线衍射分析仪(XRD, PANalytical X'pert,  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$ )确定样品的物相组成。使用场发射扫描电子显微镜(FESEM, 蔡司- $\Sigma$  IGMA HD)观察样品的形态。使用北京经纬高博公司生产的 JW-BK 112 微孔分析仪分析样品的比表面积。样品在 70 °C 的真空中脱气 2 h, 然后在 -196 °C 进行  $\text{N}_2$  吸附测量。使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)模型计算比表面积。采用 Via Reflex 显微共焦拉曼光谱仪测试样品的拉曼光谱图, 扫描范围为 500~2000  $\text{cm}^{-1}$ 。

## S1.5 电化学测量

将活性材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)以 8 : 1 : 1 的质量比均匀混合, 加入适量  $N$ -甲基-2-吡咯烷酮(NMP)形成浆料, 并研磨至均匀。将所得浆料均匀刮涂至碳布集流体, 在 80 °C 下真空干燥 12 h, 活性材料负载量为 1.3~1.5  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

性能表征采用并行的三电极与两电极测试方案: 在三电极配置中, 活性电极片为工作电极, 铂片为对电极,  $\text{Hg}/\text{HgO}$  为参比电极, 1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$  为电解液; 在两电极配置中, 选取两片质量匹配的活性电极片, 构建对称型电容器。电解质选用吸收 1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$  的饱和聚丙烯酸水凝胶, 直接对组装的对称器件进行测试。

在 CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器)上进行循环伏安(CV)(扫描速率 2~100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )、恒电流充放电(GCD, 电流密度 1~7  $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ )和电化学阻抗谱(EIS)测试(10 mHz~100 kHz, 振幅 10 mV)。电容( $C$ )、能量密度( $E$ )和功率密度( $P$ )根据以下公式<sup>[S3]</sup>计算:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (\text{S1})$$

$$E = \frac{1}{2} C_s \cdot \Delta V^2 \quad (\text{S2})$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (\text{S3})$$

其中,  $C$  为电极材料的比电容( $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $I$  为恒定放电电流( $\text{A}$ ),  $\Delta t$  为放电时间( $\text{s}$ ),  $m$  为活性物质的负载质量( $\text{g}$ ),  $E$  为能量密度( $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $\Delta V$  为扫描电压窗口( $\text{V}$ ),  $C_s$  为柔性 SCs 的比电容( $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $P$  为功率密度( $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。

#### 参考文献:

- [S1] KANG J H, KIM T, CHOI J, *et al.* Hidden second oxidation step of hummers method. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**(3): 756.
- [S2] FAN X, WANG H, LIU X, *et al.* Functionalized nanocomposite gel polymer electrolyte with strong alkaline-tolerance and high zinc anode stability for ultralong-life flexible zinc-air batteries. *Advanced Materials*, 2023, **35**(7): 2209290.
- [S3] TAN S, YAO Z, LIU Z, *et al.* Fabrication of graphene-supported Zn-BTC with different morphologies and their supercapacitor performance. *Ionics*, 2024, **30**(2): 1051.