

氧化石墨烯/织物电极的制备及其电化学性能

黄鸿宇¹, 梁冰瑜¹, 孟德兴², 罗志灵^{1*}

¹福建师范大学物理与能源学院, 福建 福州

²北京工业大学机械与能源工程学院, 北京

收稿日期: 2024年12月9日; 录用日期: 2025年1月2日; 发布日期: 2025年1月10日

摘要

随着电子设备朝小型化、柔性化及可穿戴化发展, 超级电容器因其卓越性能在能源供应领域备受瞩目。本研究旨在探索氧化石墨烯(GO)与织物复合电极材料在超级电容器中的应用潜力。研究通过多种方法尝试将GO负载于织物, 最终发现真空抽滤法可实现GO在织物表面的高覆盖量与牢固结合。在此基础上, 以抗坏血酸为还原剂, 控制不同还原时间制备复合电极材料并测试电化学性能。结果表明, 还原时间显著影响性能, 其中还原4小时的电极材料电化学性能最佳, 对应器件面电容达 $142 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 且循环稳定性良好, 为织物基柔性超级电容器发展提供重要参考, 也为GO与织物复合电极材料研究提供了有价值的技术支持和工艺优化方向。

关键词

超级电容器, 氧化石墨烯, 织物电极, 电化学性能, 抗坏血酸还原

Preparation of Graphene Oxide/Fabric Electrode and Its Electrochemical Performance

Hongyu Huang¹, Bingyu Liang¹, Tak Hing Meng², Zhiling Luo^{1*}

¹College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian

²College of Mechanical and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing

Received: Dec. 9th, 2024; accepted: Jan. 2nd, 2025; published: Jan. 10th, 2025

Abstract

With the development of electronic devices towards miniaturization, flexibility, and wearability,

*通讯作者。

文章引用: 黄鸿宇, 梁冰瑜, 孟德兴, 罗志灵. 氧化石墨烯/织物电极的制备及其电化学性能[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(1): 1-9. DOI: 10.12677/amc.2025.131001

supercapacitors have attracted significant attention in the energy supply field due to their excellent performance. This study aims to explore the application potential of composite electrode materials of graphene oxide (GO) and fabric in supercapacitors. The study attempted to load GO onto the fabric through various methods and finally found that the vacuum filtration method can achieve high coverage and firm binding of GO on the fabric surface. On this basis, ascorbic acid was used as the reducing agent to prepare electrode with different reduction times, and their electrochemical properties were studied. The results show that the reduction time significantly affects the performance, and the electrode with a reduction time of 4 hours exhibits the best electrochemical performance. The corresponding device has an areal capacitance of $142 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ and good cycling stability, providing an important reference for the development of fabric-based flexible supercapacitors and valuable data support and process optimization directions for the research of GO and fabric composite electrode.

Keywords

Supercapacitors, Graphene Oxide, Fabric Electrode, Electrochemical Performance, Ascorbic Acid Reduction

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着电子设备持续朝着小型化、柔性化以及可穿戴化方向快速演进，其对能源供应系统提出了更为严苛的要求[1][2]，不仅需要具备高能量密度以保障长时间续航，还需拥有高功率密度以适应频繁充放电需求[3]，同时兼具良好的柔韧性与稳定性以契合设备的形态变化和使用场景[4]-[6]。超级电容器，作为一种介于传统电容器和电池之间的新型储能器件，因其功率密度高、充放电速度快、循环寿命长以及环境友好等卓越特性，在小型化柔性化可穿戴能源领域展现出了极为广阔的应用前景，成为解决此类能源需求的关键技术之一[7]。织物作为一种常见且具备独特优势的材料，在储能领域的应用研究受到了广泛关注。它具有良好的柔韧性、透气性、机械性能以及可加工性等特性，这些特性使其成为电极基底的理想选择之一。近年来，织物与活性物质复合的研究取得了一系列进展[8][9]。例如，通过物理吸附、化学接枝、原位生长等多种方法将活性物质与织物相结合，旨在提升织物的电学、电化学等性能。然而，这些方法在实际应用中仍面临一些挑战[10]。当前柔性超级电容器电极材料研究面临着诸多关键问题。在导电性与电容性能协同优化方面，追求高电容性能常引入影响电子传输成分或结构导致导电性下降，而提高导电性的方法又可能破坏微观结构减少活性位点。长期稳定性上，电极材料在柔性器件中经反复机械变形易内部结构破坏，且在复杂环境下易与氧气、水分等反应导致腐蚀或性能劣化。制备工艺上，涉及复杂化学反应或物理处理过程，对条件和设备要求高，且昂贵原材料和特殊添加剂使成本居高不下，这些均限制了其大规模应用与产业化进程。氧化石墨烯(GO)因其独特的物理和化学特性，如高比表面积、良好的化学活性以及表面亲水性质等，在超级电容器领域展现出了巨大的应用潜力。它能够为超级电容器电极提供丰富的活性位点，有利于电解质离子的吸附和扩散，从而有望提升超级电容器的电容性能[11]。然而，GO本身不导电的特性严重限制了其在超级电容器电极材料中的直接应用，必须对其进行改性处理。

将GO与织物进行复合是一种极具潜力的策略。GO的高比表面积和丰富含氧官能团提供大量活性位点，织物具有良好的柔韧性、透气性、机械性能以及可加工性等优势，能够为GO提供理想的支撑基

底,同时赋予复合电极良好的柔性和机械稳定性[12]。但在 GO 与织物复合过程中,面临着诸多挑战。例如,采用表面修饰、浸泡等方法将 GO 负载在织物上时,表面修饰方法虽能在一定程度上增强 GO 与织物之间的结合力,但操作复杂且成本较高;浸泡方法虽然简便易行,却存在 GO 负载量有限以及容易脱落的问题[13]。

本研究聚焦于两个关键方面。一方面,通过多种方法对氧化石墨烯与织物的结合效果进行了系统探究。经大量实验探索发现,采用真空抽滤法能够在织物表面获得高覆盖量且结合相对牢固的氧化石墨烯[14]。真空抽滤法用于 GO 在织物上的负载,避免复杂化学反应及杂质引入,操作简便、成本较低,有效解决了制备工艺复杂和成本高的问题,为柔性超级电容器电极材料的发展提供了可行方案。另一方面,在此基础上,利用抗坏血酸这种生物相容性良好的物质作为还原剂对氧化石墨烯进行还原[15]-[17]。通过对不同还原时间下所制备的电极材料进行全面的电化学性能测试,确定最佳的还原时间,进而为织物基电极的超级电容器的进一步发展提供坚实的理论依据和有效的技术支持。

2. GO/织物电极的制备

以商用棉织物为基底,氧化石墨烯(GO)溶液购置于苏州碳丰石墨烯科技有限公司,其余试剂均为分析纯纯度。购买的 GO 溶液需放在 5℃左右的环境中避光保存,防止 GO 溶液氧化或变质。实验研究尝试使用常温浸泡、敏化处理(30 g/L 的 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和 10 g/L 的 NaOH 的混合水溶液)后浸泡、稀释的氧化石墨烯(GO)溶液重复负载和超声等方法,均出现负载不均匀及量少问题。图 1 是基于不同负载方法的 GO 与织物结合的数码照片。图 1(a)用常温浸泡法制负载氧化石墨烯,明显可以看出大片沉积但是负载并不牢固,部分还是有脱落现象。图 1(b)敏化处理后浸泡,部分石墨烯负载在棉织物上,而且负载并不规律,对负载量也难以把控。图 1(c)通过稀释氧化石墨烯后进行浸泡可以看出负载量远远不足。图 1(d)表明用超声进行负载效果也不尽人意。

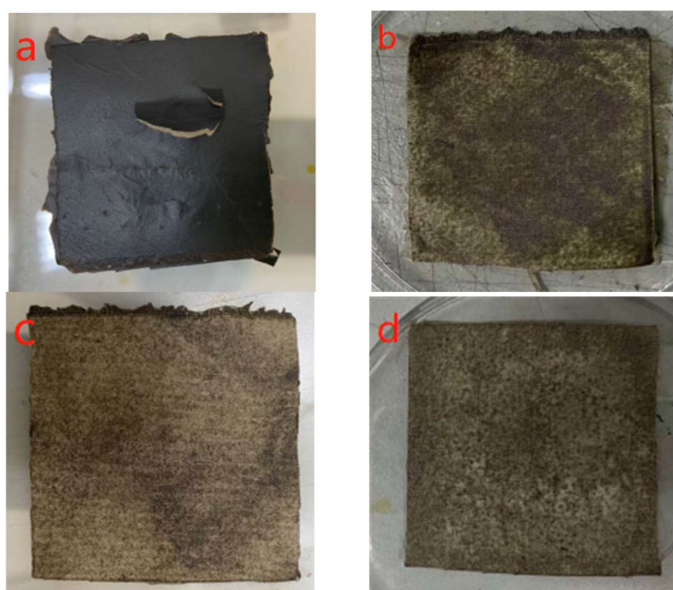


Figure 1. Images of cotton fabrics obtained by different loading methods. (a) Immersion at normal temperature, (b) Immersion after sensitization treatment, (c) Repeated immersion after diluting GO, (d) Ultrasound loading

图 1. 不同负载方法得到的棉织物图。(a) 常温浸泡, (b) 敏化处理后浸泡, (c) 稀释 GO 后重复浸泡, (d) 超声负载

经过大量实验筛选, 最终确定采用真空抽滤法能够在织物表面实现 GO 的高覆盖量且相对牢固的负载。首先, 将棉布裁成 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 大小, 以去离子水清洗表面后烘干备用。接着, 量取 1 mL 浓度为 10 mg/mL 的 GO 溶液并用去离子水稀释, 以棉布为基底对稀释后的 GO 溶液进行真空抽滤。抽滤时的压力约为 0.02 MPa (大气压强为 0.1 MPa), 抽滤时间约为 4 小时, 直到所有水分都过滤为止。抽滤完成后将负载 GO 的棉布放入烘箱烘干。该方法与基于化学反应的改性方法相比, 真空抽滤法避免了复杂的化学反应步骤以及可能由此引入的杂质, 减少了对 GO 结构和性能的潜在破坏, 且操作过程相对简单, 成本较低。如图 2 所示, 经过真空抽滤的 GO 可以稳固地负载在织物上, 而且经历数小时的水浴加热还原也不会发生脱落。真空抽滤氧化石墨烯溶液在织物上时, GO 和织物能良好结合主要归因于物理和化学两方面的协同作用。从物理角度来看, 抽滤产生的负压提供强大抽吸力, 驱使 GO 纳米片紧密贴合织物纤维表面, 同时 GO 可填充织物孔隙, 增加接触面积并形成物理固定。化学方面, GO 表面含氧官能团(如羟基、羧基等)能与织物表面活性基团(如氨基等)形成化学键合, 且含氧官能团还可与织物表面极性基团形成氢键。这些物理和化学作用相互配合, 使得 GO 与织物紧密结合, 为后续应用提供良好基础。

最后进行还原处理, 取 150 mL 烧杯, 称取 2 g 抗坏血酸放入并用 120 mL 去离子水溶解搅拌均匀, 配制成抗坏血酸溶液, 将负载 GO 的棉布浸入浓度为 16.39 mg/mL 的抗坏血酸溶液中, 在 90°C 水浴加热条件下分别处理 3 h、4 h 和 5 h, 将 GO 还原成还原氧化石墨烯(rGO)最后用足量去离子水冲洗干净还原后的棉布表面残留抗坏血酸, 完成整个制备过程。而后将还原好的棉布切割成 $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ 大小, 使用 1 mol/L 的硫酸作为电解液, 将两电极组装进电池壳中进行测试。

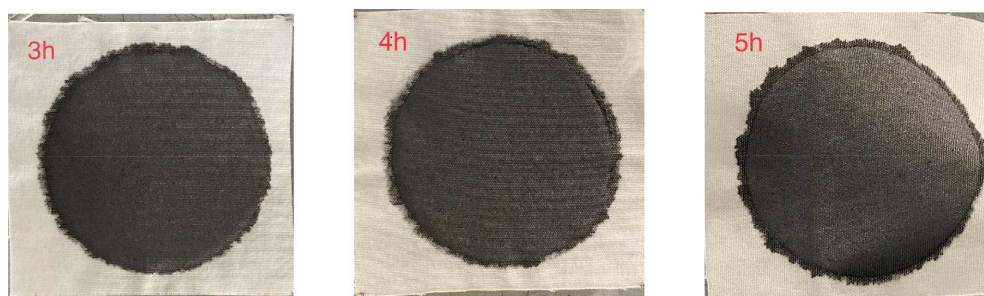


Figure 2. Photos rGO/fabric electrodes with reduction times of 3 hours, 4 hours, and 5 hours

图 2. 还原时间为 3 小时、4 小时、5 小时的 rGO/织物电极照片

3. 基于 rGO/织物的超级电容器的电化学性能

图 3 是电极还原 3 小时对应的超级电容器的电化学性能图。由图 3(a)可知, 其循环伏安(CV)曲线接近矩形, 其 CV 曲线关于零电流基线基本对称, 说明了 rGO 在充放电过程中发生的吸附/脱附过程高度可逆。图 3(b)是器件的恒流充放电(GCD)曲线, 曲线近似等腰三角形, 表明器件有较好的可逆性和高库伦效率。器件的面电容随电流密度变化的曲线如图 3(c)所示, 面电流为 $0.2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 器件的面电容可达到 $42\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$; 面电流为 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 器件的面电容可达到 $17.7\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。虽随电流密度增加面电容有小部分衰减, 但衰减幅度相对小, 显示出一定倍率性能。从图 3(d)可以看出还原时间为 3 h 的 rGO 对应的器件的最大能量密度可达 $1.645\text{ }\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$, 对应的功率密度达 $160.90\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

图 4 是电极还原 4 小时对应的超级电容器的电化学性能图。在低扫速下, CV 曲线未呈现出矩形或类矩形, 表明电化学反应在电极表面上不是一个简单的吸附/脱附过程, 观察到在电压 0.12 V 左右存在一个氧化还原峰。图 4(b)中的非对称的 GCD 曲线也暗示了氧化还原反应的存在。从图 4(c)看到在面电流为 $0.2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 器件的面电容可达到 $142\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$; 面电流为 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 器件的面电容衰减到 $23.5\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

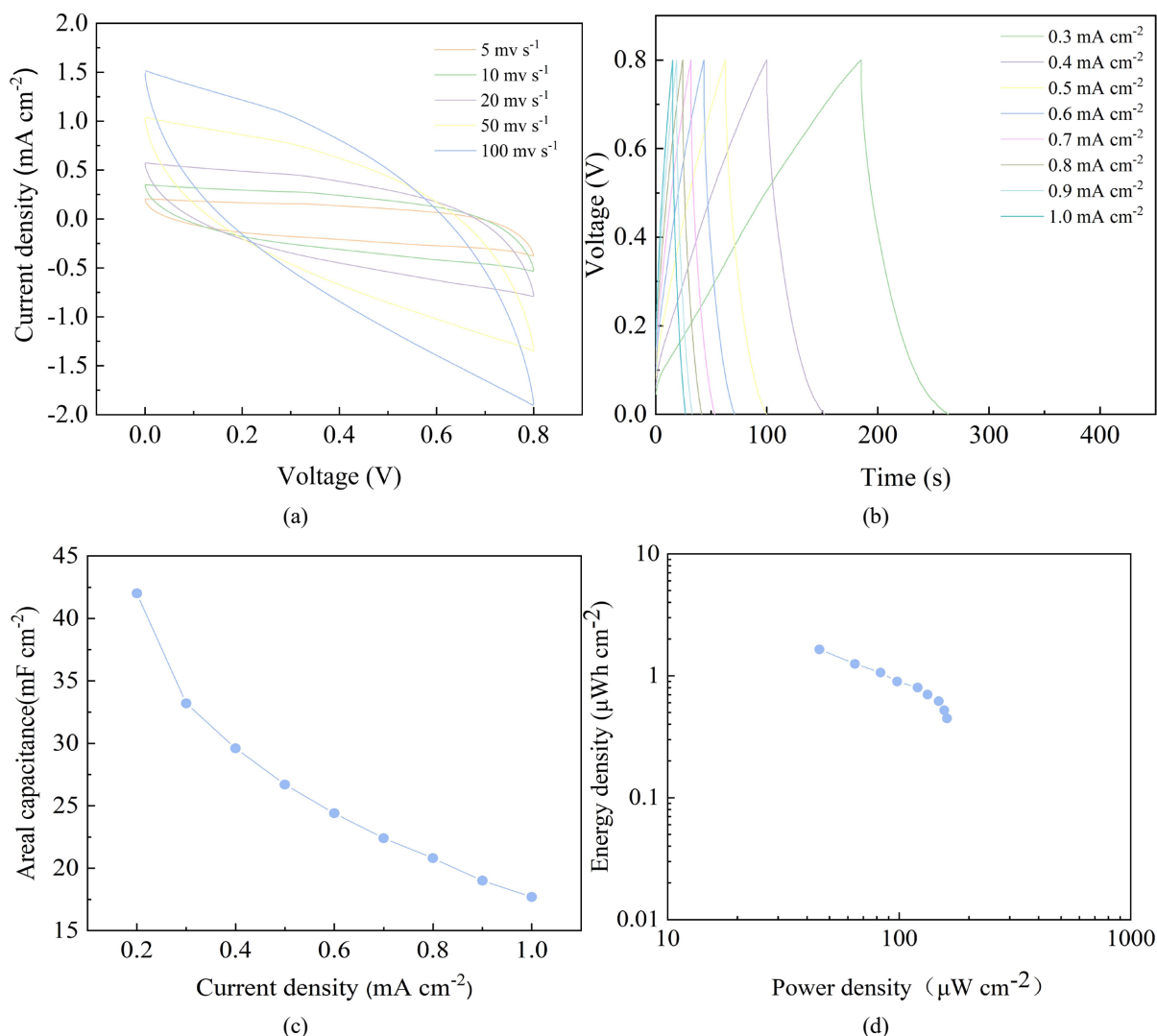


Figure 3. Electrochemical performance of the rGO/fabric supercapacitor obtained by reduction for 3 hours. (a) CV curve, (b) GCD curves, (c) Rate performance, (d) Energy and power density

图 3. 还原 3 小时的 rGO/织物超级电容器的电化学性能。(a) CV 曲线图, (b) GCD 曲线图, (c) 倍率性能, (d) 能量密度与功率密度

随着电流密度的增加,器件的面电容有较大衰减。这可能是由于随着电流密度的增加,离子扩散速度无法跟上电荷存储和释放的需求。另外,在低电流密度下,电极材料有足够的时间完成氧化还原反应,表现出较好的电容性能。但在高倍率下,由于时间限制,氧化还原反应可能无法充分进行,两个原因可能共同造成了倍率性能降低。图 4(d)可以看到还原 4 h 的电极材料对应器件的能量密度最高可达 $5.016 \mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$,其功率密度为 $139.59 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,高于还原时间为 3 h 的器件。

图 5 是电极还原 5 小时对应的超级电容器的电化学性能图。如图 5(a)和图 5(b)所示,还原 5 个小时的器件的 CV 和 GCD 图像与还原 4 小时的器件存在一定相似性,但是曲线仍然具有一定的线性特征,说明其仍具有一定吸附/脱附电容器特性。由图 5(c)可知,可以知道在面电流为 $0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,还原时间为 5 h 的器件,其面电容可达到 $62 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$;面电流为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,器件的面电容可达到 $16.6 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由图 5(d)可以得到还原 5 h 的对应器件的能量密度最高可达 $2.158 \mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$,高于还原时间为 3 h 的器件但低于还原时间为 4 h 的器件。

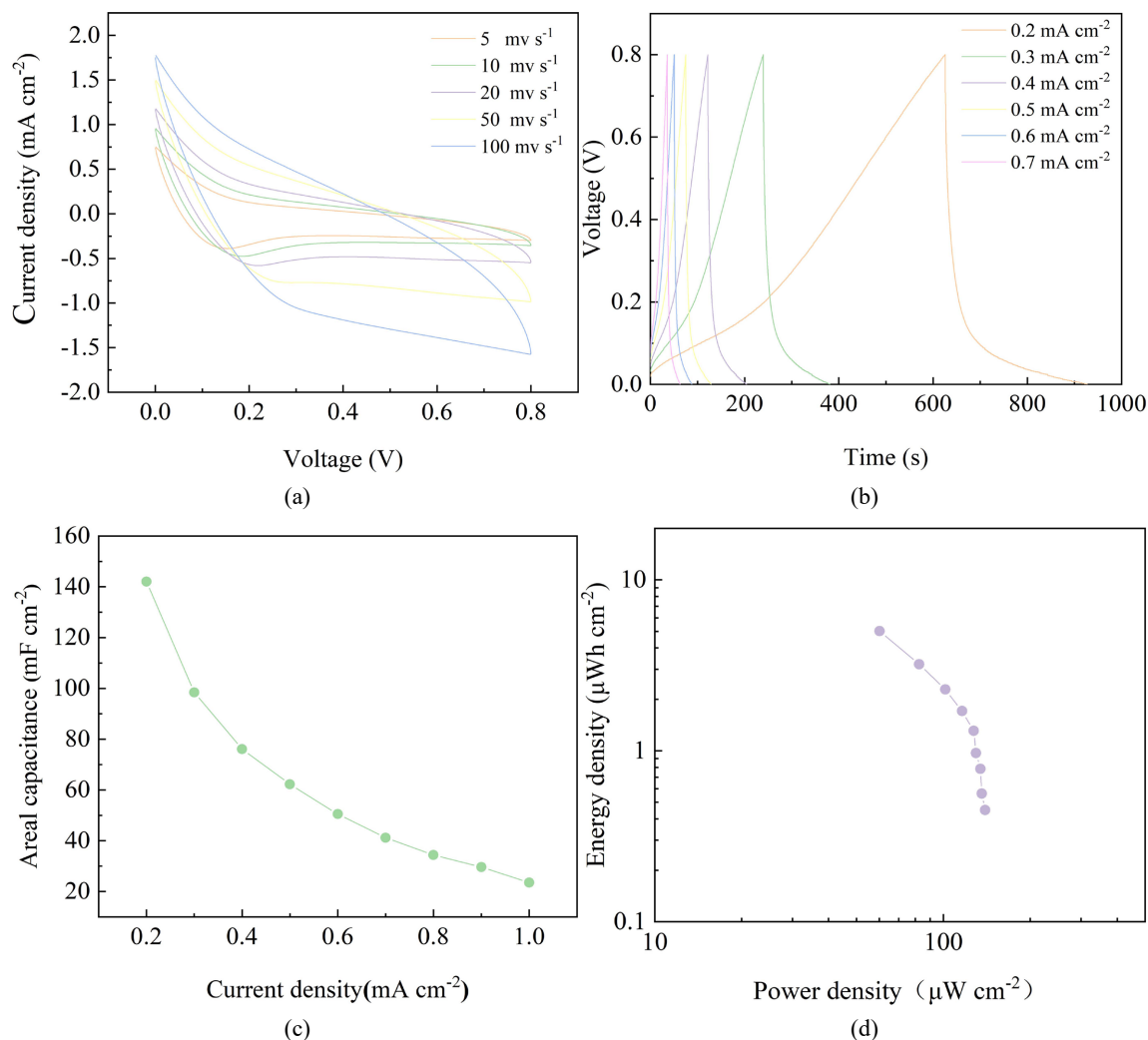
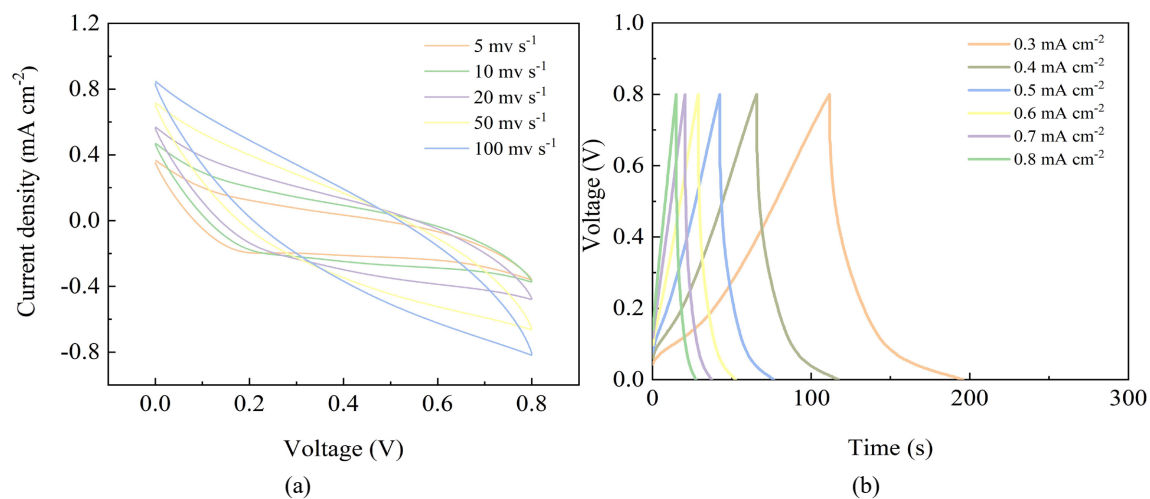


Figure 4. Electrochemical performance of the rGO/fabric supercapacitor obtained by reduction for 4 hours. (a) CV curve, (b) GCD curves, (c) Rate performance, (d) Energy and power density

图 4. 还原 4 小时的 rGO/织物超级电容器的电化学性能。(a) CV 曲线图, (b) GCD 曲线图, (c) 倍率性能, (d) 能量密度与功率密度



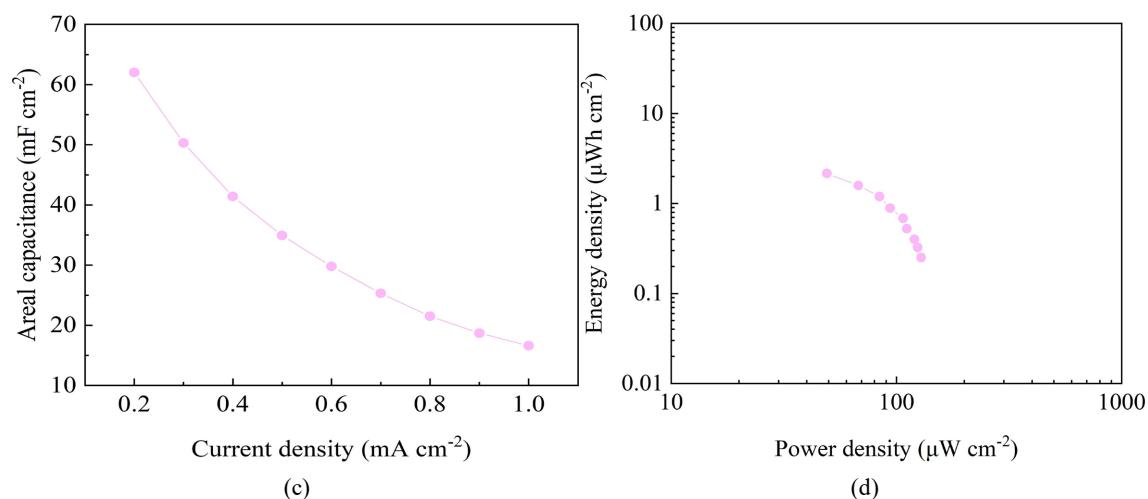


Figure 5. Electrochemical performance of the rGO/fabric supercapacitor obtained by reduction for 5 hours. (a) CV curve, (b) GCD curves, (c) Rate performance, (d) Energy and power density

图 5. 还原 5 小时的 rGO/织物超级电容器的电化学性能。(a) CV 曲线图, (b) GCD 曲线图, (c) 倍率性能, (d) 能量密度与功率密度

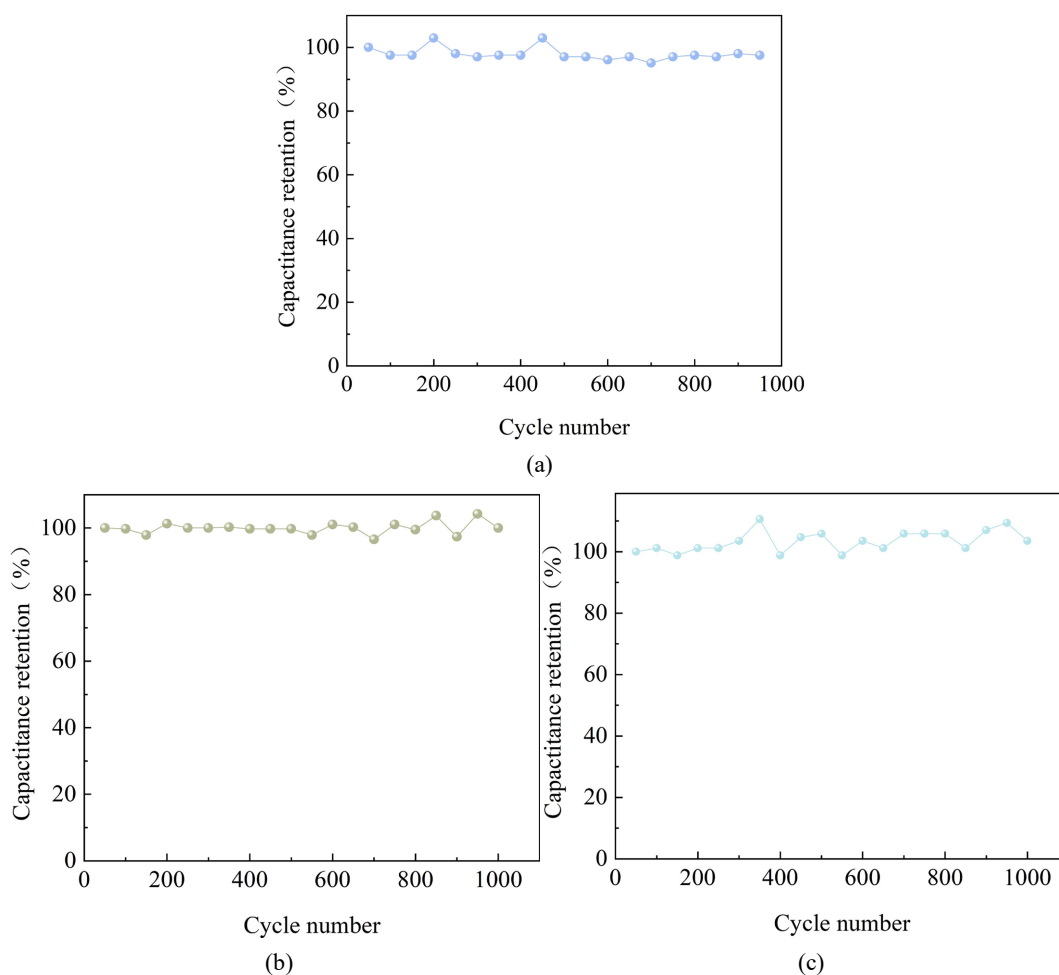


Figure 6. Cycle performance with reduction times of 3 hours (Figure a), 4 hours (Figure b), and 5 hours (Figure c)

图 6. 还原时间为 3 小时(图 a)、4 小时(图 b)和 5 小时(图 c)的循环性能曲线

图 6 绘制了不同还原时间器件的循环性能曲线。还原时间为 3 h (图 6(a))、4 h (图 6(b))和 5 h (图 6(c)) 的器件在 1000 次充放电循环后的电容保持率分别为 97.5%、100%、103%，都展现出了良好的循环性能。为了方便比较，我们将不同还原时间器件的性能列于表 1。综合各项性能可以看出，还原 4 小时的器件获得了最好的电化学性能。通常，为了提高 GO 复合织物电极的导电性，需要对 GO 进行还原处理。在还原过程中，GO 的含氧官能团会逐渐减少，导电性随之提高。但如果含氧官能团消失过多，材料可能会过度还原，导致其电容性能受到影响。因此，理论上存在一个最佳的还原时间或还原程度，能够在导电性和电容性能之间达到平衡，使复合电极材料展现出最优的电化学性能。

Table 1. Performance comparison of rGO/fabric supercapacitors with different reduction time
表 1. 不同还原时间的 rGO/织物超级电容器性能对比

还原时间	面电容 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$	循环保持率	最大功率密度 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	最大能量密度 $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$
3	42	97.5%	160.90	1.645
4	142	100%	139.59	5.016
5	62	103%	128.74	2.158

4. 结论

本研究系统探究了还原氧化石墨烯在不同还原时间下作为电极材料对超级电容器性能的影响。研究发现，还原时间的变化对还原氧化石墨烯的电容性能有着显著作用。还原时间为 3 小时的电极材料所构建的超级电容器面电容为 $42 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，当还原时间延长至 4 小时，面电容大幅提升至 $142 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。然而，继续增加还原时间至 5 小时，面电容降至 $62 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这表明存在一个能使电容性能达到最优的还原时间。循环性能测试表明，还原时间为 3 小时、4 小时和 5 小时的器件在 1000 次充放电循环后，电容保持率分别为 97.5%、100%和 103%，均展现出良好的循环稳定性。综上所述，抗坏血酸还原法能有效改善 GO 的储能性能，且还原时间是关键影响因素。合理选择还原时间可显著提升储能器件性能。本研究成果为超级电容器电极材料制备工艺的优化提供了关键参考依据，对推动柔性可穿戴储能器件的发展和应用具有积极意义。

参考文献

[1] Yan, S., Luo, S., Feng, J., Li, P., Guo, R., Wang, Q., *et al.* (2020) Rational Design of Flower-Like FeCo_2S_4 /Reduced Graphene Oxide Films: Novel Binder-Free Electrodes with Ultra-High Conductivity Flexible Substrate for High-Performance All-Solid-State Pseudocapacitor. *Chemical Engineering Journal*, **381**, Article ID: 122695. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122695>

[2] Zhang, X., Liu, H., Kou, Y., Sun, K., Han, W., Zhao, Y., *et al.* (2024) Thermally Enhanced Flexible Phase Change Materials for Thermal Energy Conversion and Management of Wearable Electronics. *Materials Today Sustainability*, **28**, Article ID: 100960. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100960>

[3] Wu, C., Xue, L., Xu, R., Fan, J., Chen, T., Tang, W., *et al.* (2024) Toward High-Energy Magnesium Battery Anode: Recent Progress and Future Perspectives. *Materials Today Energy*, **40**, Article ID: 101485. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101485>

[4] Song, W., Lee, S., Song, G., Son, H.B., Han, D., Jeong, I., *et al.* (2020) Recent Progress in Aqueous Based Flexible Energy Storage Devices. *Energy Storage Materials*, **30**, 260-286. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.006>

[5] Zhou, D., Wang, F., Zhao, X., Yang, J., Lu, H., Lin, L., *et al.* (2020) Self-Chargeable Flexible Solid-State Supercapacitors for Wearable Electronics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 44883-44891. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14426>

[6] Yu, C., An, J., Zhou, R., Xu, H., Zhou, J., Chen, Q., *et al.* (2020) Microstructure Design of Carbonaceous Fibers: A Promising Strategy toward High-Performance Weaveable/Wearable Supercapacitors. *Small*, **16**, Article ID: 2000653.

- <https://doi.org/10.1002/sml.202000653>
- [7] Yang, Q., Xu, Z. and Gao, C. (2018) Graphene Fiber Based Supercapacitors: Strategies and Perspective toward High Performances. *Journal of Energy Chemistry*, **27**, 6-11. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.023>
- [8] Hong, H., Tu, H., Jiang, L., Du, Y. and Wong, C. (2024) Advances in Fabric-Based Supercapacitors and Batteries: Harnessing Textiles for Next-Generation Energy Storage. *Journal of Energy Storage*, **75**, Article ID: 109561. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109561>
- [9] Miah, M.R., Yang, M., Hossain, M.M., Khandaker, S. and Awual, M.R. (2022) Textile-Based Flexible and Printable Sensors for Next Generation Uses and Their Contemporary Challenges: A Critical Review. *Sensors and Actuators A: Physical*, **344**, Article ID: 113696. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113696>
- [10] Wang, Y., Yang, Q., Zhao, Y., Du, S. and Zhi, C. (2019) Recent Advances in Electrode Fabrication for Flexible Energy-storage Devices. *Advanced Materials Technologies*, **4**, Article ID: 1900083. <https://doi.org/10.1002/admt.201900083>
- [11] Nithya, V.D. (2021) A Review on Holey Graphene Electrode for Supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, **44**, Article ID: 103380. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103380>
- [12] Zhou, A., Bai, J., Hong, W. and Bai, H. (2022) Electrochemically Reduced Graphene Oxide: Preparation, Composites, and Applications. *Carbon*, **191**, 301-332. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.056>
- [13] Yang, Y., He, Y., Kong, C., Xu, D., Chen, Y., Xiong, Y., *et al.* (2024) Preparation of Organic Molecule/N, P-Codoped Graphene Hydrogel Composites and Their Energy Storage Properties. *Energy & Fuels*, **38**, 18062-18072. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c03041>
- [14] Liu, Y., Jin, L., Wang, H., Kang, X. and Bian, S. (2018) Fabrication of Three-Dimensional Composite Textile Electrodes by Metal-Organic Framework, Zinc Oxide, Graphene and Polyaniline for All-Solid-State Supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **530**, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.062>
- [15] Gijare, M.S., Chaudhari, S.R., Ekar, S., Shaikh, S.F., Al-Enizi, A.M., Pandit, B., *et al.* (2024) Green Synthesis of Reduced Graphene Oxide (rGO) and Its Applications in Non-Enzymatic Electrochemical Glucose Sensors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **450**, Article ID: 115434. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115434>
- [16] De Silva, K.K.H., Huang, H. and Yoshimura, M. (2018) Progress of Reduction of Graphene Oxide by Ascorbic Acid. *Applied Surface Science*, **447**, 338-346. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.243>
- [17] Korucu, H. (2022) Evaluation of the Performance on Reduced Graphene Oxide Synthesized Using Ascorbic Acid and Sodium Borohydride: Experimental Designs-Based Multi-Response Optimization Application. *Journal of Molecular Structure*, **1268**, Article ID: 133715. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133715>