

聚苯胺的电化学制备及电容特性

徐 惠, 李俊玲, 彭振军, 唐 靖, 邢建伟, 王 伟

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要:在硫酸介质中以苯胺为单体, 采用循环伏安法(CV)合成了聚苯胺(PANI)。利用红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)等手段对其结构和形貌进行了表征。在 2 mol/L KOH 电解液中, 对合成的聚苯胺粉末构成的电极进行了循环伏安、恒流充放电(CP)及交流阻抗(EIS)等电化学性能测试。结果表明, 电化学合成硫酸掺杂的 PANI 有良好的结晶性并呈现出纳米棒的结构, 电流密度为 20 mA/cm^2 时, PANI 电容器的比电容高达 421.11 F/g , 是一种具有优良应用前景的超级电容器材料。

关键词:聚苯胺; 超级电容器; 电容特性; 比电容

中图分类号: TQ323.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2013)02-0009-04

电极材料是决定超级电容器性能的主要指标, 超级电容器的电极材料可分为 3 类: 多孔碳材料、金属氧化物和导电聚合物。在导电聚合物中, 聚苯胺在一定的电位范围内有良好的化学稳定性、导电性和高赝电容储能特性, 且廉价、容易制备, 近年来成为超级电容器电极材料的研究热点。

聚苯胺(PANI)可通过化学氧化法和电化学法合成, 目前, 利用化学氧化法制备聚苯胺^[1~3]及其复合材料^[4]用作电容器电极材料已有大量文献报道。采用化学氧化法制得的聚苯胺一般成不规则颗粒, 致密性差电阻较大, 致使电容量提高有限。电化学法研究较多的是直接在金属电极表面形成沉积膜, 研究膜电极的电化学性能^[5~7], 而用电化学法制备的聚苯胺活性物质的电化学性能则研究相对较少。本文利用循环伏安法制备出硫酸掺杂的聚苯胺, 对其结构、形貌和电化学性能进行了表征和测试。结果表明, 电化学合成硫酸掺杂的 PANI 有良好的结晶性和电化学电容性能。

1 实验部分

1.1 聚苯胺的电化学聚合

采用循环伏安法在 CHI 660B 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行苯胺的电化学聚合。实验为三电极体系, 其中 201 不锈钢片($25 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$

$\times 0.5 \text{ mm}$)为工作电极, 304 不锈钢片($25 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$)为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。不锈钢片经砂纸打磨后, 再依次用丙酮、无水乙醇、蒸馏水清洗干净, 吹干待用。电解液的组成: 0.2 mol/L 的苯胺和 0.5 mol/L 的硫酸。电位扫描范围: 先在 $-0.2 \text{ V} \sim 1.2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl 电极)扫描 2 个循环, 再在 $-0.2 \text{ V} \sim 0.9 \text{ V}$ 扫描 50 个循环, 扫描速率 50 mV/s 。聚合完毕取出工作电极, 依次用 0.5 mol/L 硫酸和蒸馏水清洗, 以除去未聚合和低聚合度的苯胺。将沉积有聚苯胺的工作电极在真空干燥箱内 $60 \text{ }^\circ\text{C} \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, 烘干后把聚苯胺从工作电极上刮下得到墨绿色粉末待用。

1.2 材料的表征

用傅立叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 210 型, 美国 Nicolet 公司), KBr 压片法测定样品 FT-IR 谱图; 场发射扫描电镜(SEM, JSM-6701 型, 日本电子光学公司)观察样品形貌; 用 X 射线衍射仪(D/MAX-2400X, 日本理学公司)(CuK α)分析样品物相结构。

1.3 材料的电化学性能测试

采用上海辰华 CHI660B 电化学工作站对材料进行循环伏安、恒流充放电和交流阻抗性能测试。将所得的聚苯胺粉末与石墨、乙炔黑和聚四氟乙烯乳液(PTFE)按 80:7.5:7.5:5 的质量比混合调成糊状, 均

收稿日期: 2012-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51062011); 甘肃省教育厅项目

通讯联系人: 徐 惠, 主要从事纳米复合材料和电化学研究, E-mail: xuhui@lut.cn

匀涂敷到泡沫镍集流器上(面积 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$), 其中 PTFE 为粘接剂, 石墨和乙炔黑为导电剂。 $60\text{ }^\circ\text{C} \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒量后压片作为工作电极, 铂电极为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极组成三电极体系。电解液为 2 mol/L 的 KOH 溶液, 测定电极材料的循环伏安曲线(电压范围 $-0.2\text{ V} \sim 0.6\text{ V}$)、恒流充放电曲线(电位窗口 $0\text{ V} \sim 0.45\text{ V}$) 和交流阻抗(测试频率范围 $0.01\text{ Hz} \sim 100\text{ kHz}$, 振幅为 5 mV)。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺的电化学聚合

Fig. 1 为不锈钢片上电化学合成 PANI 的循环伏安图。由图看出, 存在两对氧化还原峰 a 和 a' 及 c 和 c', 其氧化电位大约为 0.3 V 和 0.8 V 。峰电流随着扫描圈数的增加而增加, 这是由于苯胺一旦在电极表面上聚合成膜, 即发生自催化反应, 苯胺的聚合速率加快, 但同时聚合膜的降解速度也加快, 氧化还原峰的可逆性变差, 致使循环伏安图的峰形变复杂。一般认为, 第一个氧化峰 a 对应于质子化的苯胺氧化, 为它的自由基阳离子(极化子)的过程, 而第二个氧化峰 c 对应于进一步氧化, 为醌型化合物(双极化子)的过程。另外, 在电位在 $400\text{ mV} \sim 500\text{ mV}$ 之间还有微小的氧化还原峰 b 和 b', 这两个峰与聚合物降解产物密切相关, b 表示从苯亚胺氧化到苯醌的状态。

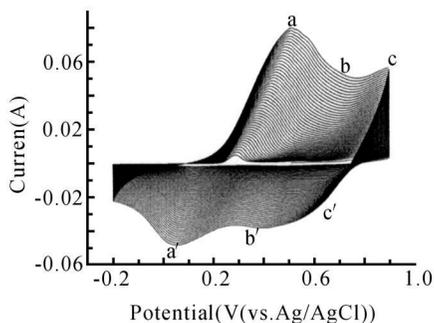


Fig. 1 CV Curves of PANI Film on Stainless Steel

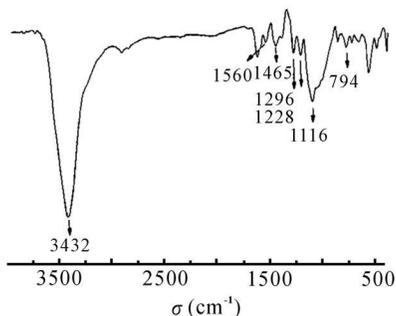


Fig. 2 FT-IR Spectra of H_2SO_4 -dope PANI

2.2 材料的表征

2.2.1 IR 分析: Fig. 2 为不锈钢片上 H_2SO_4 掺杂态聚苯胺的红外吸收光谱图。本征态聚苯胺的特征吸收峰文献已有报道^[8]。与本征态聚苯胺相比, 由于掺杂, 聚合物分子链中的电子云密度下降, 原子间的力常数降低, 产生诱导效应; 同时由于掺杂作用形成的共轭效应使得基团的振动频率下降, 因此各个吸收峰都向低频方向移动^[8]。其中 3432 cm^{-1} 是芳亚胺上 N-H 键的伸缩振动吸收峰; 1560 cm^{-1} 是醌式结构 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ (Q 醌环) 的特征吸收振动峰; 1465 cm^{-1} 是苯式结构 N-B-N (B 苯环) 的特征吸收振动峰; 1296 cm^{-1} 和 1228 cm^{-1} 分别是苯醌、苯式结构中 C-N 的伸缩振动特征吸收峰; 1116 cm^{-1} 和 794 cm^{-1} 分别是二取代苯的 C-H 键面内、面外弯曲振动特征吸收峰。

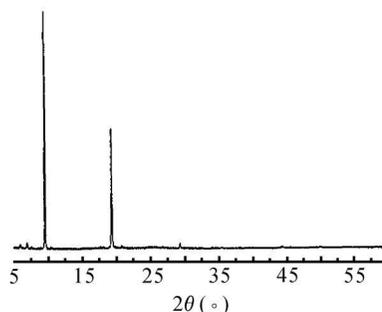


Fig. 3 XRD Patterns of PANI

2.2.2 XRD 分析: Fig. 3 为电化学聚合 H_2SO_4 掺杂聚苯胺的 X 射线粉末衍射图。在 $2\theta = 9.64^\circ, 19.42^\circ$ 处有较强的衍射峰, 说明所得聚苯胺具有良好的有序性和结晶性。这是由于硫酸的隔离作用减弱了链的聚合, 阻挡了聚苯胺链的紧密排列, 提高了聚苯胺链的规整有序排列。根据 Scherrer 公式 $D = k\lambda / \beta_{1/2} \cos \theta$ (式中: λ ——X 射线波长, k ——峰形因子; D ——晶体的平均粒径; θ ——Bragg 衍射角; $\beta_{1/2}$ ——半峰宽度), 可以计算出聚苯胺纳米粒子的平均粒径为 17 nm , 较小的粒径使材料具有较大的比表面积, 有利于电极活性物质的充分利用。

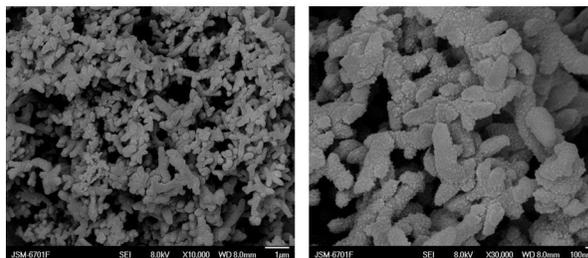


Fig. 4 SEM Images of PANI

2.2.3 SEM 分析: Fig. 4 为 H_2SO_4 掺杂下聚苯胺电镜图。图中聚苯胺呈现的是均匀的纳米棒状结构, 并

有许多球形颗粒负载在棒状结构的表面。这使聚苯胺的比表面积增大,聚苯胺与溶液接触面积变大,聚苯胺的电容也随之变大。同时棒状结构能降低电极材料在充放电过程中体积的反复膨胀和收缩,避免了充放电过程中聚苯胺链被破坏,减少了聚苯胺电极的比电容衰减。

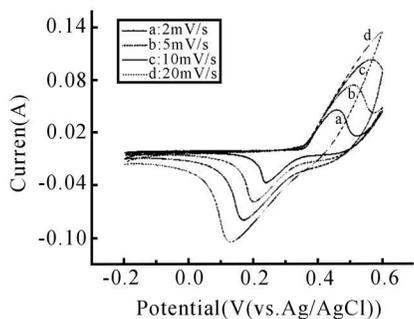


Fig. 5 Cyclic Voltammetry of PANI Electrode

2.3 电极材料的电化学性能测试

2.3.1 循环伏安测试: Fig. 5 是 PANI 电极在 2 mol/L KOH 溶液中不同扫描速率 (2 mV/s、5 mV/s、10 mV/s、20 mV/s) 的循环伏安曲线, 电位扫描范围为 $-0.2\text{ V}\sim 0.6\text{ V}$ 。图中显示的 CV 曲线与理想矩形双层电容有明显差异, 说明该电极的电容主要源于界面氧化还原反应的赝电容。聚苯胺在扫描中发生的质子加成-脱出, 阴离子掺杂-去掺杂等电化学反应会产生一个响应电流, 这也表明聚苯胺具有一定的电化学活性。响应电流的大小可以反应聚苯胺的电化学活性的高低, 随着扫描速率的增加, 氧化还原峰电流增大, 表明其电化学活性增强, 但氧化还原可逆性降低。

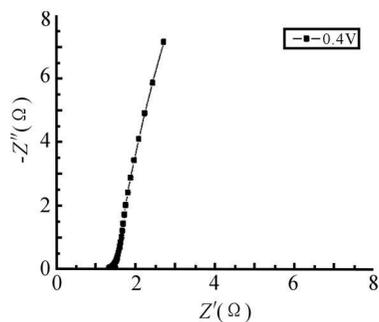


Fig. 6 AC Impedance Spectrum of PANI Electrode

2.3.2 交流阻抗测试: Fig. 6 为 H_2SO_4 掺杂的聚苯胺在电压为 0.4V 时的交流阻抗谱图。可以看出, 材料的交流阻抗谱图是由高频段圆弧和低频段直线组成。从高频区可知, 溶液电阻与电极内阻之和 (即曲线与实轴的交点), 高频段圆弧的大小可以反映测试电极的电化学反应阻抗, 低频区域出现的直线是电极具有电容特性的表现。从图可知溶液电阻与电极内阻之和

为 1.3Ω ; 高频区阻抗半圆很小, 即传荷电阻很小; 低频区直线的斜率接近于 90° , 表现出纯的电容性质。

2.3.3 恒流充放电测试: Fig. 7 为不同电流密度下聚苯胺电极的充放电曲线。可以看出, 随着充放电电流密度增大, 充放电时间相应缩短。放电曲线大致分两个阶段, 以曲线 a 为例: $0.45\text{ V}\sim 0.32\text{ V}$, 电极电位快速下降, 即典型的赝电容特性, 电容源于电极与电解液界面氧化还原反应或电活性物质的化学吸附脱附; $0.32\text{ V}\sim 0.27\text{ V}$, 电极电位与时间几乎呈线性关系, 即理想的双层电容特性。

聚苯胺电极的比电容可由公式: $C_s = I\Delta t / (m\Delta V)$ 计算, 式中: C_s ——比电容; F/g ; I ——放电电流, A ; Δt ——放电时间, s ; m ——活性物质 PANI 的质量, g ; ΔV ——电位窗口, V 。计算结果列入 Tab. 1。随着放电电流密度增大, 比容量有所减小, 这是因为电流增大后, 聚苯胺材料的氧化还原反应没有充分的时间来完成, 造成活性物质利用率降低。另外, 电流的增大可能会加剧聚苯胺的降解消耗, 也会造成容量的损失。

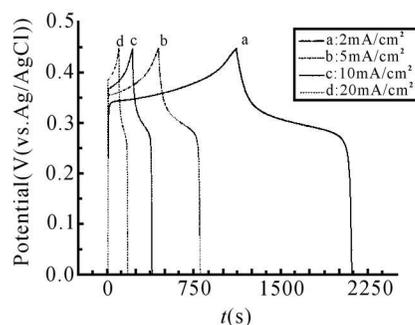


Fig. 7 Galvanostatic Charge-Discharge Curves of PANI Electrode at Various Current Densities

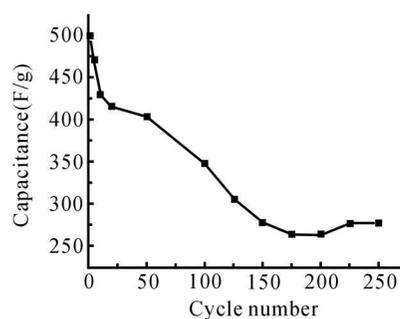


Fig. 8 Cycle Life Curve of PANI Electrode at 5 mA/cm^2

Tab. 1 Discharge Specific Capacitance of PANI Electrode at Various Current Densities

Current density (mA/cm^2)	2	5	10	20
Specific capacitance (F/g)	546.67	498.75	469.17	421.11

2.3.4 循环寿命 Fig. 8 为聚苯胺电极在电流密度为

5 mA/cm² 时的循环寿命曲线,可以看出,随着循环次数增加,PANI 电极的比电容逐渐下降。但在充放电循环初期,比电容衰减较严重,循环 125 次后维持在 305.55 F/g,衰减 38.74%左右。随后下降趋缓,250 次循环后,电极比电容量稳定在 277.78 F/g 左右,较初始值衰减了 44.31%。PANI 电极比电容的衰减主要因为聚苯胺的降解损失,同时由于在充放电过程中发生的是整个体相掺杂的氧化还原反应,掺杂离子的反复嵌入和脱出使得聚苯胺的体积反复膨胀和收缩,这会造成高分子链被破坏,导致材料活性降低,使得聚苯胺电极的比电容量迅速衰减,循环性能变差^[9]。

3 结论

(1)用循环伏安法制备的硫酸掺杂的聚苯胺具有良好的有序性和结晶性。

(2)在 2 mol/L 的 KOH 溶液中聚苯胺电极材料有良好的电化学电容性质,以 20 mA/cm² 的电流密度放电时比电容高达 421.11 F/g,是一种具有优良应用前景的超级电容器材料。

参考文献:

- [1] Li J, Cui M, Lai Y Q, *et al.* Investigation of polyaniline co-doped with Zn²⁺ and H⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors[J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(11-12): 1228-1233.
- [2] 钟新仙,汪艳芳,王芳平,等.不同形貌的甲酸掺杂聚苯胺的电容性能[J].*功能材料*, 2010, 41(1): 66-68.
Zhong X X, Wang Y F, Wang F P, *et al.* Supercapacitive proper-

- ties of formic acid-doped polyaniline with different morphology [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(1): 66-68.
- [3] 杨红生,周啸,张庆武.以多层次聚苯胺颗粒为电极活性物质的超级电容器的电化学性能[J].*物理化学学报*, 2005, 21(4): 414-418.
Yang H S, Zhou X, Zhang Q W. Electrochemical performances of supercapacitor with polyaniline particles with hierarchy as active electrode material[J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2005, 21(4): 414-418.
- [4] Song R Y, Park J H, Sivakumar S R, *et al.* Supercapacitive properties of polyaniline/naafion/hydrous RuO₂ composite electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(1): 297-301.
- [5] Girija T C, Sangaranarayanan M V. Analysis of polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2): 705-711.
- [6] Girija T C, Sangaranarayanan M V. Investigation of polyaniline-coated stainless steel electrodes for electrochemical supercapacitors [J]. *Synthetic Metals*, 2006, 156(2-4): 244-250.
- [7] Li H L, Wang J X, Chu Q X, *et al.* Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 190(2): 578-586.
- [8] 张连明,谢英男,詹自力,等.聚苯胺的合成、表征及气敏性能研究[J].*胶体与聚合物*, 2007, 25(2): 13-15.
Zhang L M, Xie Y N, Zhan Z L, *et al.* Synthesis and characterization of polyaniline and study of its gas sensitivity[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2007, 25(2): 13-15.
- [9] 李晶,赖延清,李颖,等.导电聚苯胺电极材料在超级电容器中的应用及研究进展[J].*材料导报*, 2006, 20(12): 20-23.
Li J, Lai Y Q, Li J, *et al.* The application and research evolvement of the conductive polyaniline in the area of supercapacitor[J]. *Materials Review*, 2006, 20(12): 20-23.

Electrochemical Preparation and Capacitance Characteristics of Polyaniline

Hui Xu, Junling Li, Zhenjun Peng, Jing Tang, Jianwei Xing, Wei Wang

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

ABSTRACT: Polyaniline (PANI) was synthesized by cyclic voltammetry (CV) with aniline as monomer in sulfuric acid (H₂SO₄) electrolyte. The structure and morphology of PANI were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The electrochemical properties of electrode which was consisted of PANI powder were investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge (CP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 2 mol/L KOH electrolyte. The results suggest that PANI doped with H₂SO₄ by electrochemical deposition exhibits good crystallinity and shows a nanorods morphology. The specific capacitance is up to 421.11 F/g at a current density of 20 mA/cm². PANI turns out to be a prospect materials for supercapacitor.

Keywords: polyaniline; supercapacitor; capacitance characteristics; specific capacitance