

二次颗粒结构聚苯胺的制备及其超级电容性能

冉 奋, 王翎任, 范雄峰, 孔令斌, 罗永春, 康 龙

(兰州理工大学甘肃有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要:采用化学氧化法以甲苯-4-磺酸钠掺杂制备了电化学电容器用聚苯胺电极材料,对产物进行了表征,研究了其电化学电容性能。结果表明制备的掺杂态聚苯胺具有特殊的多层次颗粒结构,循环伏安曲线接近于理想的矩形,在充放电整个电位范围内,电位和时间都保持较好的线形关系,单电极比电容可达 283.7 F/g。

关键词:聚苯胺;化学氧化法;电化学电容器

中图分类号:TB324;TQ316.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)09-0054-03

Preparation of polyaniline particles with hierarchy and its performance in a supercapacitor

RAN Fen, WANG Ling-ren, FAN Xiong-feng, KONG Ling-bin, LUO Yong-chun, KANG Long

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The polyaniline particles doped with TSNa is successfully synthesized by oxidization and then characterized. Its electro-chemical properties are also studied. The results indicate that this doped polyaniline has special structure with hierarchy, its cyclic voltammetry curve maintains an ideal rectangle, and the potential and time curve also maintains good linearity in the whole potential range of charge/discharge cycles. The maximum specific capacitance can reach 283.7 F/g.

Key words: polyaniline; chemical oxidation; supercapacitor

许多超级电容器^[1]的研究工作是围绕着开发各种在电解液中具有较高比电容的电极材料进行的,目前应用于超级电容器的电极材料主要有碳材料^[2]、导电聚合物复合材料^[3]以及贵金属氧化物或水合氧化物及其复合材料^[4-5]。其中导电聚合物具有独特的结构、优异的物理化学性能和较低的成本,用其做超级电容器电极材料是近年来发展起来的一个新的领域。目前合成的具有代表性的导电聚合物电极材料有聚乙炔(PA)、聚对苯(PPP)、聚吡咯(PPy)、聚苯硫醚(PPS)、聚噻吩(TPH)、聚苯乙炔(PPV)和聚苯胺(PANI)等。其中聚苯胺(PANI)由于制备方便,电导率高,空气稳定性好以及丰富多变的电化学性能而受到关注^[6-7]。笔者采用化学氧化法制备电化学电容器用聚苯胺,并研究其电化学电容性能。通过制备一定微观形貌电极材料提高电解液

中离子在电极表面的迁移能力,从而提高比电容。

1 实验部分

1.1 材料的制备与结构表征

将 10.5 g FeCl₃·6H₂O 配制成 50 mL 水溶液,冰浴预冷 30 min;掺杂剂甲苯-4-磺酸钠(TSNa)配制成水溶液,冰浴预冷;向烧瓶中加入蒸馏水 50 mL,开始搅拌,然后滴加单体 1 mL,随后加入掺杂剂溶液,待搅拌均匀时,滴加氧化剂开始反应。冰浴(0℃)条件下反应 15 h 后,将反应液过滤,用适量乙醇、蒸馏水交替各清洗 2 次,干燥,称重。实验所用苯胺为化学纯,使用前重蒸纯化,三氯化铁和甲苯-4-磺酸钠均为分析纯。

用 JSM-6701F 冷场发射型扫描电镜观察所得样品的表面形貌;分子结构用 Bruker Vectoer-22 红

收稿日期:2009-05-21

基金项目:国家自然科学基金(50602020);国家“973”前期研究专项基金(2007CB216408);甘肃省有色金属新材料国家重点实验室开放基金(SK107008)

作者简介:冉奋(1978-),男,硕士,讲师,主要从事功能材料与器件研究,ranlu@lut.cn;孔令斌(1974-),男,博士,副教授,主要从事电化学与材料化学的研究,通讯联系人,0931-2976579, konglb@lut.cn。

外光谱仪(FT-IR)测试表征。

1.2 电极的制备

电极制备参照文献[8],质量分数为80%的电极活性物质与7.5%的石墨和7.5%的乙炔混合均匀后,滴入质量分数为5%的聚四氟乙烯乳液和数滴酒精调制成糊状,然后涂在预先处理好的泡沫镍集流体上,涂料面积约为 1 cm^2 ,质量为10 mg。然后将此泡沫镍在10 MPa的压力下压制成片后放入烘箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥16 h。

1.3 电化学性能的测定

用CHI660C电化学工作站测试电极材料的恒流充放电性能和循环伏安图。PPy电极为工作电极, $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 铂片为辅助电极,参比电极为饱和甘汞电极,电解液为1 mol/L的硝酸钠溶液。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺的表面形貌

图1是产物聚苯胺的扫描电子显微图像,产物聚苯胺呈颗粒状:一次颗粒的粒径在 $60\sim 200\text{ nm}$ 之间,其二次颗粒则由多个一次颗粒集结而成。图1(b)为放大显示,一次颗粒由多个不规则的颗粒构成,相互之间具有 60 nm 以下的纤维状连接结构。这说明制得的聚苯胺产物具有多层次结构(尤其是较小的二次结构),因而有较大的比表面积,这有利于电极过程动力学行为^[9]。

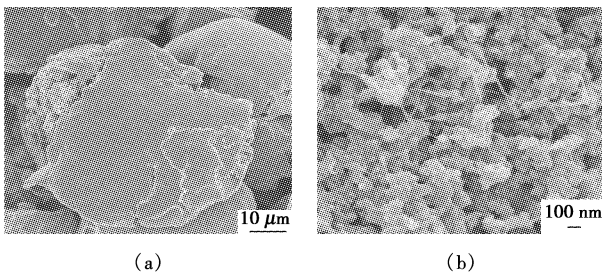


图1 聚苯胺扫描电镜图

2.2 红外光谱分析

掺杂态聚苯胺的红外光谱图(略)上,所有聚苯胺的特征峰都可以找到: 1559 、 1488 cm^{-1} ,醌环和苯环的特征峰; $1200\sim 1400\text{ cm}^{-1}$,C—N和C=N伸缩振动; 1133 cm^{-1} ,N—C=N的伸缩振动; 1027 cm^{-1} ,—SO₃^[10]。

2.3 热重分析

图2为制备的聚苯胺的热重曲线图谱, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 及以下的失重被看做是结晶水的蒸发所致,在 $260\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 之间具有明显的质量损失,首先是聚苯胺链上

的掺杂部分开始分解,随之聚苯胺开始分解,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上残留55%,并保持不变^[11]。

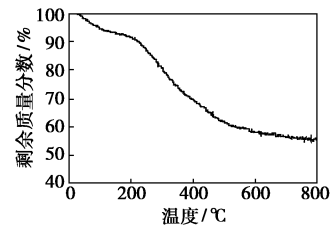


图2 聚苯胺的TGA图谱

2.4 循环伏安特性

制备的聚苯胺电极在1 mol/L硝酸钠溶液中的循环伏安特性曲线如图3所示,电位测试范围为 $-0.3\sim 0.8\text{ V}$ (vs.SCE电极)。曲线接近理想的矩形,说明该结构聚苯胺呈现的是双电层电容,表现出比较快速的离子交换行为^[12]。

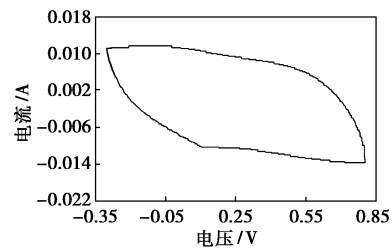


图3 聚苯胺的循环伏安特性图

2.5 恒流充放电

用恒电流充放电的方法研究了TSNA掺杂的聚苯胺电极的充放电过程和电化学容量,如图4所示。在充放电的整个电位范围内,电位和时间都保持较好的线性关系。另外根据不同电流密度下的恒电流充放电曲线,可以计算出聚苯胺在放电电流分别在5、20 mA/g时的放电容量分别为283.7、262.0 F/g。

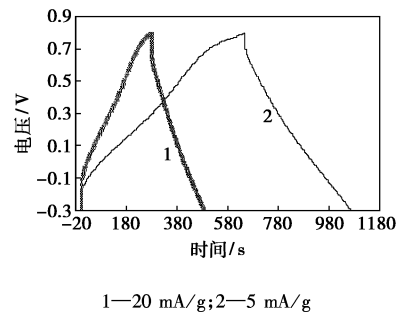


图4 聚苯胺的恒流充放电曲线图

该聚苯胺材料显示了较高的比电容量,主要是来自于制备的颗粒状聚苯胺产物具有特殊的多层次结构,尤其是粒径较小的二次结构颗粒落到了纳米范畴,因而有较大的比表面积。用它来制作的电极

有利于活性离子的迁移,与电解质具有良好的相容性,提高了材料的比电容^[13-15]。

3 结语

以甲苯-4 磺酸钠为掺杂剂采用化学氧化法制备了电化学电容器用聚苯胺电极材料,该聚苯胺材料具有多层次结构的颗粒,具有较高的比表面积,用它来制作的电极有利于活性离子的迁移,与电解质具有良好的相容性,提高了材料的比电容,最高比电容可以达到 283.7 F/g。

参考文献

- [1] Shukla A K, Arico A S, Antonucci V. An appraisal of electric automobile power sources[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2001, 5(2): 137 - 155.
- [2] Xu B, Wu F, Wang F, *et al.* Single-walled carbon nanotubes as electrode materials for supercapacitors[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2006, 24(11): 1505 - 508.
- [3] 冉奋, 孔令斌, 罗永春, 等. 化学氧化法合成超级电容器电极用聚吡咯及其工艺优化[J]. *兰州理工大学学报*, 2007, 33(6): 27 - 32.
- [4] Cao L, Kong L B, Liang Y Y, *et al.* Preparation of novel nanocomposite Ni(OH)₂/USY material and its application for electrochemical capacitance storage[J]. *Chem Commun*, 2004(14): 1646 - 1647.
- [5] Xu M W, Kong L B, Zhou W J, *et al.* Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ hollow sphere and hollow urchins[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(51): 19141 - 19147.
- [6] Wang Dayang, Caruso F. Fabrication of polyaniline inverse opals via templating ordered colloidal assemblies[J]. *Adv Mater*, 2001(13): 350 - 353.
- [7] Pan LiJia, Pu Lin, Shi Yi, *et al.* Synthesis of polyaniline nanotubes with a reactive template of manganese oxide[J]. *Adv Mater*, 2007, (19): 461 - 464.
- [8] 曹林, 梁彦瑜, 孔令斌, 等. 纳米 Co(OH)₂/HY 复合物的制备及其电化学电容性能[J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(5): 945 - 947.
- [9] 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.
- [10] Wang Yonggang, Li Huiqiao, Xia Yongyao. Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance[J]. *Adv Mater*, 2006(18): 2619 - 2623.
- [11] 杨胜林, 潘玮, 李光, 等. 掺杂率对乳液聚合制备聚苯胺结构性能的影响[J]. *功能高分子学报*, 2003, 16(2): 203 - 206.
- [12] Ghosh S, Ingans O. Conducting polymer hydrogels as 3D electrodes: Applications for supercapacitors[J]. *Adv Mater*, 1999, 11(14): 1214 - 1216.
- [13] 冉奋, 孔令斌, 罗永春, 等. 珊瑚状聚吡咯的制备及其超级电容性能[J]. *电子元件与材料*, 2009, 28(3): 13 - 15.
- [14] Lang J W, Kong L B, Wu W J, *et al.* Facile approach to prepare loose-packed NiO nano-flakes materials for supercapacitors[J]. *Chem Commun*, 2008, 18: 4213 - 4215.
- [15] Kong L B, Zhang J, An J J, *et al.* MWNTs/PANI composite materials prepared by in-situ chemical oxidative polymerization for supercapacitor electrode[J]. *J Mater Sci*, 2008, 43: 3664 - 3669. ■

浙江成立废弃生物质资源化及装备工程技术中心

2009年8月18日,“废弃生物质资源化及装备工程技术中心”在高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司成立。该中心将开展废弃生物质资源化及成套装备技术的研发,推进生物质废弃物利用的无害化、减量化、资源化,提升我国废弃生物质资源化技术创新能力。

该“中心”依托浙江丰利粉碎设备有限公司和宁波工程学院联合组建。在粉体工程及绿色环保装备领域取得卓越成就的浙江丰利与在废弃生物质回收利用研发方面获得突破性进展的

宁波工程学院进行强强联合,优势互补。

据了解,此前校企双方联合承担的“皮革废弃物用作橡塑填充材料技术开发及产业化”项目已列入浙江省2008年度第一批重大科技专项。该项目将通过对皮革废弃物的资源化再生利用,使其成为橡塑制品的填充材料,为皮革废弃物资源的循环利用开辟一条新途径。

加快生物基材料产业发展,促进循环经济,是国家发改委2008—2009年生物基材料高技术产业化专项重点支持发展的优先领域。(吴宏富)