

水性聚苯胺纳米线超级电容器电极材料*

张红明¹ 陈 宇² 王献红^{1**} 李 季¹ 王佛松¹

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所 生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

(² 空军航空大学航空机械工程实验室 长春 130022)

摘 要 使用“假高稀”方法,分别以过硫酸铵、硝酸铁和三氯化铁为氧化剂,含有1个乙氧基基团的酸性磷酸酯为质子酸,经过原位聚合制备了直径分别为78~90 nm、18~30 nm和16~25 nm水分散性聚苯胺纳米线.聚苯胺膜的电导率分别为18,32和35 S cm⁻¹,比表面积为65,70和82 m² g⁻¹.该聚苯胺纳米线能够很好地分散在水中,是一种环境友好型超级电容器电极材料.该电极材料在1 mol L⁻¹四乙基氟硼酸/碳酸丙烯酯非水性电解液中,在-1~1 V扫描范围内,以0.4 A g⁻¹的放电速率下,分别得到了110,140和152 F g⁻¹的比容,比电容与材料的比表面积和电导率有关,随着比表面积以及电导率的增大而增大.聚苯胺纳米线电极材料有较高的充放电效率(大于98%),表明了它们有很好的电化学可逆性.

关键词 超级电容器, 电极材料, 水性聚苯胺纳米线

超级电容器是性能介于传统电容器和化学电池之间的一种新型储能元件^[1],其性能主要取决于电极材料,聚苯胺由于其具有独特的电学活性、化学稳定性好以及形貌、结构多样化等优点,已经成为了一种重要的超级电容器电极材料^[2~4].然而,到目前为止,用于超级电容器活性电极材料的聚苯胺,均为溶剂型导电聚苯胺,例如亚硒酸掺杂聚苯胺^[5]、盐酸掺杂聚苯胺^[6]等,这类聚苯胺在使用过程中要使用大量的挥发性甲苯、二甲苯等有毒溶剂,这样给环境带来巨大的污染压力.因而,近年来水性导电聚苯胺的研究受到了人们的普遍关注.

Epstein等^[7]通过浓硫酸与本征态聚苯胺反应,在聚苯胺主链的苯环上引入了磺酸基团,制备了自掺杂水性导电聚苯胺.Chen等^[8]通过对聚苯胺主链中的胺氮原子接枝磺酸基来制备自掺杂水性聚苯胺.然而,这2种自掺杂水性聚苯胺方法,由于破坏了聚苯胺共轭结构,降低了电子传输性能,导致了这种自掺杂方法得到的水性聚苯胺的电导率为10⁻⁸~10⁻² S cm⁻¹,如此低的电导率使得其难以应用于超级电容器领域.我们以含有乙氧基基团的磷酸酯作为掺杂剂,通过反离子诱导方法制备了高电导率的水性聚苯胺,将电导率提

高了2~3个数量级,得到了电导率为4.5 S cm⁻¹水分散性聚苯胺^[9]和25 S cm⁻¹水分散性聚苯胺^[10,11],使得水性聚苯胺用作超级电容器电极材料成为可能.以上所述的均为球形形貌的水性聚苯胺体系,其比表面积为13~20 m² g⁻¹,而高比表面积是提高超级电容器比电容的一个重要的因素,我们提出了一种“假高稀”方法^[12]制备高比表面积的水性聚苯胺纳米线的制备方法.本文通过“假高稀”方法,使用过硫酸铵、硝酸铁以及三氯化铁制备了3种比表面积为65~82 m² g⁻¹水性聚苯胺纳米线,并且研究了其作为超级电容器电极材料得到的电容性能.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

苯胺购自西陇化工股份有限公司,使用前减压蒸馏两次进行提纯;硝酸铁、过硫酸铵、三氯化铁、甲醇和乙醇为分析纯试剂,购自北京化工厂,直接使用;磷酸酯按照水性聚苯胺中的掺杂剂^[13]合成方法制备.

1.2 水分散性聚苯胺纳米线制备

通过“假高稀”方法制备水分散性聚苯胺纳米线,即:将2.65 g磷酸酯掺杂剂溶于100 mL去

* 第五届海内外中华青年材料科学技术研讨会口头报告;2011-12-23 收稿,2012-01-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073156, 51021003)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xhwang@ciac.jl.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11408

离子水中,然后加入 15 mmol 新蒸过的苯胺,室温下电磁搅拌 1.5 h. 将 8.05 g 磷酸酯掺杂剂溶于 100 mL 去离子水中,然后加入 45 mmol 的氧化剂,室温下电磁搅拌 0.5 h. 然后,在 $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$,将上述 2 种溶液通过滴液漏斗,以 $5 \text{ mL}/\text{min}$ 的速度,等速滴加到电磁搅拌的三口瓶中,滴加完毕后,在 $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 放置 24 h. 将反应产物进行过滤,分别用去离子水、甲醇、乙醇进行洗涤,直到滤液为无色,最后,将产物在真空烘箱中, 40°C 烘 48 h,得到反应产物. 氧化剂分别为过硫酸铵、硝酸铁和三氯化铁.

1.3 水分散性聚苯胺纳米线电容性能测定

将 9 mg 水性聚苯胺纳米线、1 mg 阳离子水性聚氨酯树脂以及 200 mg 去离子水在室温下,电磁搅拌 1 h,混合物涂覆在泡沫镍基材上,在真空烘箱中,于 45°C 干燥 72 h,得到工作电极. 以铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解液为 1 mol L^{-1} 四乙基氟硼酸碳酸/丙烯酸酯非水性电解液中,在 $-1 \sim 1 \text{ V}$ 扫描范围内,以 20 mV s^{-1} 速度进行扫描,测定循环伏安结果;电流密度为 0.4 A g^{-1} ,在 $0 \sim 1 \text{ V}$ 进行充放电性能测试.

1.4 水分散性聚苯胺性能测试

水分散性聚苯胺纳米线形貌通过 JEOLJEM-2010 透射电镜进行测试,将水分散性聚苯胺滴在铜网上,室温晾干后,将样品台放入透射电镜仪中进行测试. 聚苯胺粉末形貌通过 FEI XL30 ESEM 场发射扫描电镜进行测试,将烘干的聚苯胺粉末涂在样品台上,喷金后,放入扫描电镜中进行扫描电镜测试. 聚苯胺的比表面积通过 ASAP 2020 全自动比表面积及孔隙度分析仪进行测试,将烘干的聚苯胺粉末放入仪器中进行比表面积测试. 循环伏安以及充放电性能通过 Solartron 1287 电化学工作站测量. 紫外-可见光吸收光谱采用 UV-3000 紫外光谱仪进行测试,将水性聚苯胺分散液配成 10 mg/L 浓度进行测试. 水性分散液聚苯胺薄膜是通过浇筑法成膜的,将水性聚苯胺分散液倒入聚四氟乙烯盘中,室温自然干燥 7 天后,得到聚苯胺膜,该膜电导率通过四探针方法进行测量.

2 结果与讨论

2.1 水分散性聚苯胺形貌

苯胺聚合过程中,所使用苯胺浓度以及氧化剂对聚苯胺结构以及形貌有重大的影响,聚苯胺纳米线的合成过程中,所使用的苯胺浓度通常是

极低的,例如 Epstein 等^[14]发现了“稀溶液”法制备聚苯胺纳米线,在 8 mmol/L 的苯胺浓度下得到了高性能的聚苯胺纳米线,如此低的苯胺浓度会限制大规模聚苯胺纳米线的制备. 运用“假高稀”技术,通过高浓度的苯胺以及氧化剂两种溶液的等速滴加,使得在合成过程中参与反应的苯胺始终保持在一个极低的浓度,创造一个“稀溶液”的苯胺环境,从而得到了高质量的聚苯胺纳米线. 与“稀溶液”法^[14]相比,本文将苯胺浓度提高了 19 倍,为 150 mmol/L ,提高了苯胺浓度,因而大大地提高了聚苯胺纳米线生产效率.

为了考察氧化剂对聚苯胺形貌产生的影响,使用铁氰化钾(Ⅲ)作为氧化剂,按照本文的“假高稀”方法合成水性聚苯胺,仅仅是将氧化剂变为铁氰化钾(Ⅲ). 即:将 15 mmol 的苯胺以及 45 mmol 的铁氰化钾(Ⅲ)分别溶解 100 mL 含有磷酸酯掺杂剂的去离子水中,通过“假高稀”方法,将两种溶液混合,反应完成后,对得到的聚苯胺产物粉末进行扫描电镜测试,扫描电镜结果如图 1,从谱图中可以看出得到的聚苯胺为中空微球形貌,中空球的核直径为 $540 \sim 720 \text{ nm}$,壳的厚度为 $60 \sim 80 \text{ nm}$,而没有发现任何纳米线的形貌. 产生中空球形貌的原因是由于铁氰化钾(Ⅲ)氧化剂的氧化还原电位(E_{ox})比较小^[15],其 E_{ox} 仅为 0.36 V ,如此小的氧化还原电位氧化能力较低,仅仅能够形成具有核壳结构的中空球,难以深度氧化,形成实心的球形颗粒和纳米线.

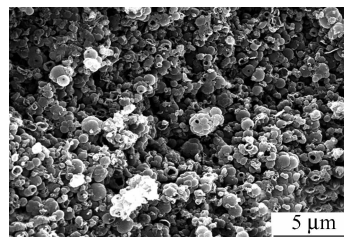
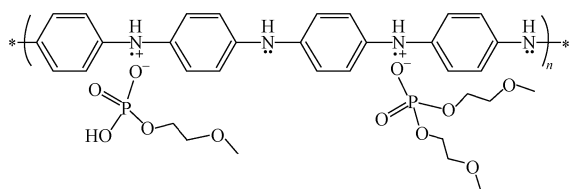


Fig. 1 SEM morphology of aqueous dispersed polyaniline obtained from potassium hexacyanoferrate (Ⅲ)

为了得到聚苯胺纳米线,本文采用了氧化还原电位较高的 3 种氧化剂,分别使用了过硫酸铵、硝酸铁和三氯化铁 3 种不同种类氧化剂,它们的氧化还原电位分别为 2.05 、 0.77 和 0.76 V . 通过“假高稀”方法,以水性磷酸酯掺杂剂作为掺杂质子酸,通过原位聚合制备了水分散性聚苯胺,其结构式如示意图 1,从结构式中可以看出,聚苯胺的水溶性是由于磷酸酯掺杂剂中的亲水性基团乙氧

基引起,亲水基团赋予了聚苯胺良好的水分散性. 水性聚苯胺分散液的紫外-可见光吸收谱图如图 2,从谱图中可以看出这几种水性聚苯胺纳米线在 530 ~ 820 nm 出现了一个宽的吸收峰,这个结果表明了这几种水性聚苯胺纳米线为导电态的聚苯胺. 与过硫酸铵氧化剂相比,硝酸铁和三氯化铁氧化剂得到的聚苯胺的紫外吸收峰位置从 530 ~ 800 nm 红移到 580 ~ 820 nm,这些结果表明了硝酸铁和三氯化铁氧化剂得到的水性聚苯胺具有更高的电导率.



Scheme 1 Chemical structure of aqueous dispersed polyaniline

为了研究水分散性聚苯胺形貌,将水性聚苯胺分散液滴在铜网上进行了透射电镜测试,从透

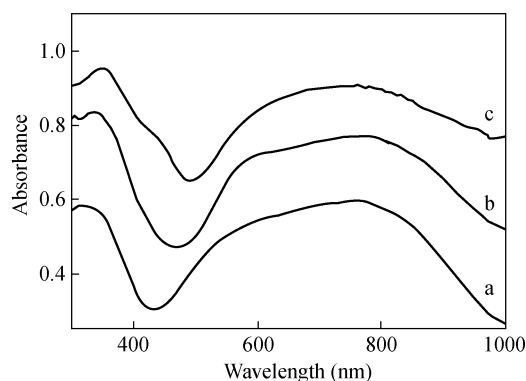


Fig. 2 UV-Visible spectra of aqueous dispersed polyaniline nanowires prepared by different oxidants: (a) ammonium persulfate, (b) ferric nitrate and (c) ferric chloride

射电镜图(图 3)可以看出水性聚苯胺为纳米线状形貌. 图 3 中插图烧杯中的水性分散液呈绿色表明了这几种聚苯胺为导电态的. 膜的电导率分别为 18, 32 和 35 S cm^{-1} , 这些结果与紫外吸收测试结果一致.

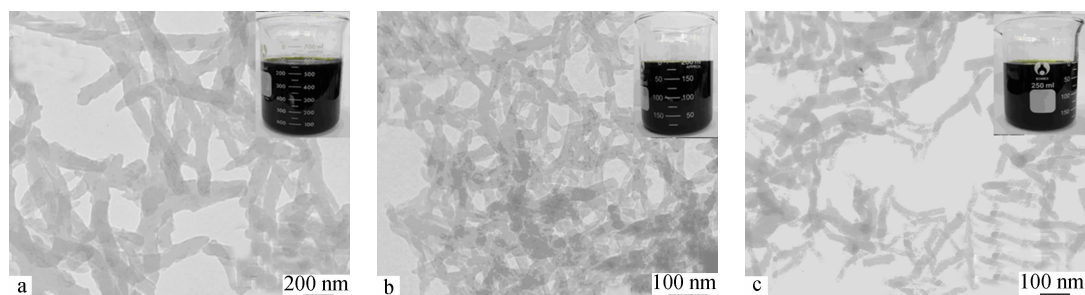


Fig. 3 TEM images of aqueous dispersed polyaniline nanowires prepared by different oxidants: (a) ammonium persulfate, (b) ferric nitrate and (c) ferric chloride

The inset shows the according polyaniline nanowires aqueous dispersion.

为了进一步研究水性聚苯胺纳米线的形貌,对这 3 种聚苯胺粉末进行了扫描电镜测试(图 4),从图中可以看出过硫酸铵、硝酸铁和三氯化铁为氧化剂,分别得到了直径为 78 ~ 90 nm, 18 ~ 30 nm 和 16 ~ 25 nm 的水性聚苯胺纳米线. 不同氧化剂得到的聚苯胺纳米线直径不同,这是由于氧化剂的氧化还原电位不同引起的, Wan 等^[16]发现聚苯胺纳米线的直径随着氧化剂的氧化还原电位的增加而增加,过硫酸铵得到的聚苯胺纳米线直径较大,是因为过硫酸铵的氧化还原电位较高,氧化能力较强,得到直径较大的聚苯胺纳米线. 对得到的水性导电聚苯胺粉末进行了表面积测试,其比表面积分别为 65, 70 和 82 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$,可以看出随着纳米线直径的减小,比表面积变大. 如此高

的比表面积和电导率使得这几种水性聚苯胺纳米线有望成为一种性能优良的超级电容器电极材料.

2.2 水分散性聚苯胺超级电容器的电化学性能

水分散性聚苯胺纳米线作为超级电容器电极材料的循环伏安曲线如图 5 所示,为了考察聚苯胺作为超级电容器电极材料的性能,将不含有聚苯胺的空白电极进行了测试,其结果如图 5(A)所示,从谱图中可以看出空白电极没有活性,这是因为没有聚苯胺活性电极材料引起的. 图 5(B)为含有聚苯胺活性电极材料得到的循环伏安曲线,该循环伏安曲线不同于典型的双电层电容器的循环伏安曲线,显示出了法拉第准电容的存在,表明了这几种聚苯胺是高活性的超级电容器电极材料.

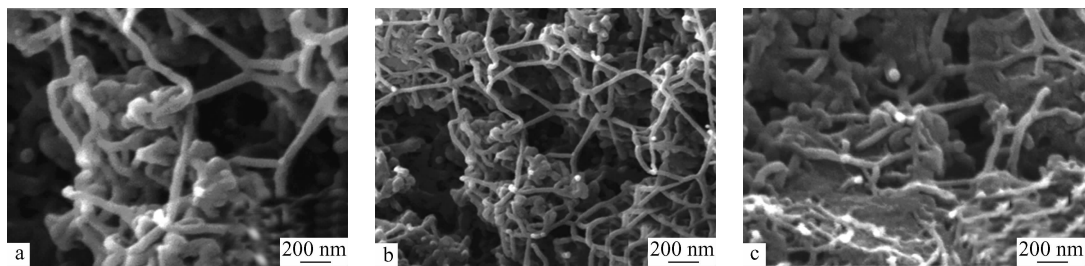


Fig. 4 SEM images of aqueous dispersed polyaniline nanowires prepared by different oxidants: (a) ammonium persulfate, (b) ferric nitrate and (c) ferric chloride

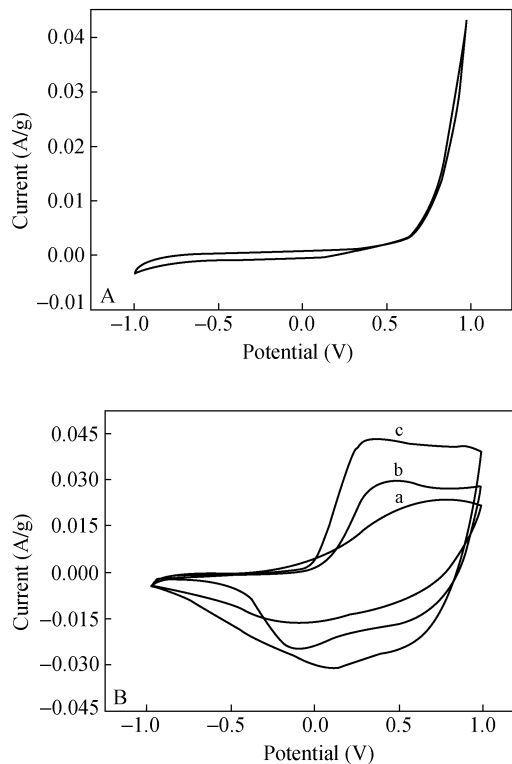


Fig. 5 Cyclic voltammograms of (A) bare base without any polyaniline electrode materials and (B) aqueous dispersed polyaniline nanowires obtained from (a) ammonium persulfate, (b) ferric nitrate and (c) ferric chloride

为了测量聚苯胺超级电容器行为,用恒电流充放电技术对组装的聚苯胺电极超级电容器进行了测试,图6为聚苯胺纳米线在电流密度为 0.4 A g^{-1} 下得到的充放电曲线,可以看出过硫酸铵、硝酸铁以及三氯化铁得到的水性聚苯胺的放电时间分别为 275, 350 和 381 s, 比容可以通过公式(1)计算^[17]:

$$C_m = C/m = (I \times \Delta t) / (\Delta V \times m) \quad (1)$$

其中, C_m 为比电容, I 为充放电电流, Δt 为放电时间, ΔV 为充放电电压, m 为电极材料质量。

根据该公式得到的这几种比电容分别为 110, 140 和 152 F g^{-1} . 它们的比容值大于相同电

解液体系的球形形貌的盐酸掺杂聚苯胺 (70 F g^{-1}) 和 LiPF_6 掺杂聚苯胺的比容值 (107 F g^{-1}).

充放电效率可以通过公式(2)计算:

$$\gamma (\%) = \Delta t / \Delta t' \quad (2)$$

其中, γ 为充放电效率, Δt 为放电时间, $\Delta t'$ 为充电时间。

从图6可以看出过硫酸铵、硝酸铁和三氯化铁得到聚苯胺的电极材料的充电时间分别为 269, 349 和 378 s, 根据公式(2)得到的聚苯胺的充放电效率分别为 98%, 99% 和 99%. 如此高的放电效率表明了该聚苯胺电极材料具有很好的电化学可逆性。

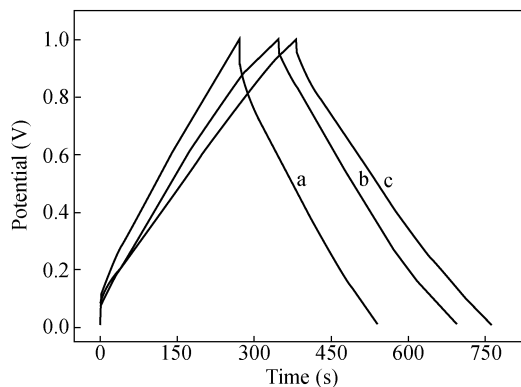


Fig. 6 Galvanostatic charge/discharge curves for aqueous dispersed polyaniline nanowires obtained from (a) ammonium persulfate, (b) ferric nitrate and (c) ferric chloride

3 结论

本文分别以过硫酸铵、硝酸铁和三氯化铁为氧化剂,含有4个乙氧基基团的酸性磷酸酯为质子酸,通过原位聚合制备了直径为 78 ~ 90 nm、18 ~ 30 nm 和 16 ~ 25 nm 以及表面积分别为 65, 70 和 $82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的水性聚苯胺纳米线超级电容器电极材料. 该材料在 1 mol/L 四乙基氟硼酸/碳酸丙烯酯非水性电解液中,以 0.4 A g^{-1} 的放电速率下,

分别得到了 110, 140 和 152 F g^{-1} 的比容, 充放电效率分别为 98%, 99% 和 99%, 表明了有很好的电化学可逆性. 通过比电容与电极材料的比表面

积和电导率可以看出, 比电容随着活性电极材料的比表面积和电导率的增加而增加.

REFERENCES

- 1 Zhang Qingwu (周庆武), Zhou Xiao (周啸), Yang Hongsheng (杨红生). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2003, (5): 794 ~ 753
- 2 Patil D S, Shaikh J S, Dalavid S, Karanjkar M M, Devan R S, Ma Y R, Patil P S. *J Electrochem Soc*, 2011, 158 (6): A653 ~ A657
- 3 Wu Q, Xu Y X, Yao Z Y, Liu A R, Shi G Q. *ACS Nano*, 2010, 4 (4): 1963 ~ 1970
- 4 Sun Minqiang (孙敏强), Zhu Zhongze (朱忠泽), Li Xingwei (李星玮), Wang Gengchao (王庚超). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (6): 639 ~ 644
- 5 Amarnath C A, Chang J H, Kim D, Mane R S, Han S H, Sohn D. *Mater Chem Phys*, 2009, 113 (1): 14 ~ 17
- 6 Zhang X Y, Goux W J, Manohar S K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (14): 4502 ~ 4503
- 7 Yue J, Epstein A J. *J Am Chem Soc*, 1990, 112 (7): 2800 ~ 2801
- 8 Chen S A, Hwang G W. *J Am Chem Soc*, 1995, 117 (40): 10055 ~ 10062
- 9 Luo J, Zhang H M, Wang X H, Li J, Wang F S. *Macromolecules*, 2007, 40 (23): 9132 ~ 8135
- 10 Zhang H M, Wang X H, Li J, Mo Z S, Wang F S. *Polymer*, 2009, 50 (12): 2674 ~ 2679
- 11 Zhang H M, Lu J L, Wang X H, Li J, Wang F S. *Polymer*, 2011, 52 (14): 3059 ~ 3064
- 12 Zhang H M, Wang X H, Li J, Wang F S. *Synth Met*, 2009, 159 (14): 1508 ~ 1511
- 13 Hu C C, Chu C H. *Mater Chem Phys*, 2000, 65 (3): 329 ~ 338
- 14 Chiou N R, Epstein A J. *Adv. Mater*, 2005, 17 (13): 1679 ~ 1683
- 15 Zhang H M, Li Y P, Wang X H, Li J, Wang F S. *Polymer*, 2011, 52 (19): 4246 ~ 4252
- 16 Ding H J, Wan M X, Wei Y. *Adv Mater*, 2007, 19 (3): 465 ~ 469
- 17 Wang Y G, Xia Y Y. *J Electrochem Soc*, 2006, 153 (2): A450 ~ A454

AQUEOUS DISPERSED POLYANILINE NANOWIRES FOR ELECTRODE MATERIAL OF SUPERCAPACITOR

Hong-ming Zhang, Yu Chen², Xian-hong Wang¹, Ji Li¹, Fo-song Wang¹

(¹ Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Department of Aero-Mechanical Engineering, Air Force Air University, Changchun 130022)

Abstract Through pseudo-high dilution technique, the new electrode materials of aqueous dispersed polyaniline nanowires with diameter of 78 ~ 90 nm, 18 ~ 30 nm and 16 ~ 25 nm are prepared employing acidic phosphate ester containing one ethylene glycol unit as dopant acid, in which ammonium persulfate, ferric nitrate and ferric chloride are used as oxidant, respectively. Accordingly, electrical conductivities of polyaniline films can reach 18, 32 and 35 S cm^{-1} , and their surface areas are 65, 70 and 82 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively. As an eco-friendly active electrode material for supercapacitor, nanofibrous polyaniline can be well dispersed into water. Specific capacitance as high as 110, 140 and 152 F g^{-1} at discharge rate of 0.4 A g^{-1} from -1 V to 1 V in 1 mol L^{-1} tetraethylammonium tetrafluoroborate/propylene carbonate solution is obtained, which is affected strongly by the surface area and electrical conductivity and the values increase with the increasing surface area and conductivity. Polyaniline nanowire provides high discharge/charge efficiency above 98%, indicating that nanofibrous polyaniline possesses good electrochemical reversibility and discharge/charge rate-control capability.

Keywords Supercapacitor, Electrode material, Aqueous dispersed polyaniline nanowire