

# 纳米叶状聚苯胺超级电容器

奚 栋<sup>1</sup>, 陈心满<sup>2</sup>

(1. 上海师范大学 数理学院, 上海 200234; 2. 华南师范大学 光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

**摘 要:** 纳米导电聚苯胺(PANI), 作为超级电容器的电极材料, 有着广阔的应用前景. 采用三电极体系下的恒定电流法, 通过多步电化学聚合获得以导电玻璃(ITO)为基底的纳米结构导电聚苯胺薄膜. 采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)对薄膜进行形貌表征. 由于电极材料的纳米结构, 材料的比电容在电流密度为1 A/g及10 A/g下分别为829 F/g及667 F/g. 以20 A/g的电流密度对电极进行500次的恒定电流充放电测试, 电极的比电容下降为95.1%, 显示了较好的循环稳定性.

**关键词:** 超级电容器; 纳米聚苯胺; 薄膜电极

**中图分类号:** O 632.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2013)03-0260-05

## 0 引 言

超级电容器又称为电化学电容器, 器件结构和电池相类似, 具有比传统电解质电容器更大的电容值, 有望成为一种新的储能器件. 从储能原理来讲电化学电容器可以分为双电层电容器及法拉第电容器两类. 双电层电化学电容器的电容值源自电极表面与电解液之间双电层电量的变化. 因而常选用大比表面积的碳基材料作为双电层电容器的电极. 法拉第电容器的电容源自电极材料氧化还原过程中的电子得失. 随着电极氧化态的变化, 电极电位也发生变化, 从而显示出电容特性. 过度金属氧化物及导电聚合物是常用的两类电极材料. 在其中, 导电聚苯胺由于成本低廉, 合成方便, 环境稳定性好, 可进行快速可逆的掺杂, 去掺杂以及比电容高, 有望成为实用化的电极材料. 聚苯胺具有3种不同的氧化态(完全还原态, 中间氧化态, 完全氧化态), 采用质子酸可对任意态下的聚苯胺进行掺杂<sup>[1]</sup>. 实际上在本研究中, 是在含有苯胺单体的盐酸溶液中采用电化学法合成聚苯胺的, 因此样品的合成与掺杂同步进行. 当聚苯胺作为电容器电极时, 伴随着对阴离子的掺入与脱出, 聚苯胺在不同的氧化态间进行快速可逆的变换.

纳米级的电极材料由于具有巨大的比表面积, 所以能进一步提高电极材料的比电容. 目前常用于制备纳米材料的方法有模板法, 界面反应法, 稀溶液法及电化学合成法等. 电化学法具有操作简单, 重复性高以及不需要模板等优点. 此外电化学合成法还能使聚苯胺在不锈钢, ITO等导电基底上直接成长为均匀的薄膜<sup>[2]</sup>. 通过采用诸如恒电流法, 恒电位法及伏安循环法, 能制得不同形貌的纳米聚苯胺薄膜. 本文作者采用三电极体系下的多步恒电流法制得厚度约为100 nm的叶状聚苯胺薄膜. 通过控制电流密度的大小, 可以控制聚苯胺薄膜的生长速率.

## 1 实 验

### 1.1 实验试剂

苯胺(使用前二次蒸馏), 盐酸(分析纯), 去离子水, 丙酮, 不锈钢, ITO, 饱和甘汞电极(SCE).

收稿日期: 2013-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(61204102); 上海市自然科学基金(11ZR1426700); 教育部高等学校博士学科点专项基金(20124407120013); 广东“育苗工程”项目(2012LYM0046)

作者简介: 奚 栋(1986-), 男, 上海师范大学数理学院硕士研究生; 陈心满(1980-), 男, 华南师范大学光电子材料与技术研究所副教授.

## 1.2 样品合成

将不锈钢片用砂纸打磨, 然后和 ITO 一起分别用丙酮超声波清洗 15 min. 然后将不锈钢片放入稀盐酸(5%) 浸泡 5 min 以除去表面氧化层. 配置  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸溶液, 然后加入苯胺, 使苯胺的浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 采用三电极体系, 以 ITO 为工作电极, 不锈钢片为对电极, SCE 为参比电极. 采用恒定电流法电化学合成 PANI. 首先以  $0.5 \text{ A/m}^2$  的电流密度反应 5 min, 取出用去离子水清洗. 然后以  $10 \text{ A/m}^2$  的电流密度反应 1 min. 取出用去离子水清洗, 重复 5 次, 常温干燥.

## 1.3 材料性能表征

采用上海辰华 CHI660D 电化学工作站对样品进行伏安循环测试, 恒电流充放电测试, 交流阻抗测试, 及 500 次恒定电流充放电以测试样品的循环稳定性. 以上的测试均以饱和甘汞电极为参比电极, 在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸溶液中进行. 采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜(FESEM) 对样品形貌进行表征.

# 2 结果与分析

## 2.1 样品形貌

通过恒定电流电化学反应, 在阳极 ITO 电极上制得了均匀的深绿色掺杂态聚苯胺薄膜. 图 1a 为 PANI 膜的表面形态, 图中可以看到 PANI 膜为多孔的纳米叶状形貌. 由于纳米级的材料具有巨大的比表面积, 使得电极与电解质的接触面积加大, 易于离子的嵌入, 可充分利用电极活性材料, 从而提高电极的比电容. 此外还可以减少电极的反应时间, 使得电极可以进行较大电流的充放电. 聚苯胺膜的电化学合成分为两步, 首先在小电流密度下, 苯胺单体以二维连续成核生长机制<sup>[3]</sup> 在导电基底表面聚合为均匀的岛状核, 而后“岛”逐步扩大直至覆盖住导电基底, 形成致密的紧密层(图 1b). 其后采用较大的聚合电流密度, 使得膜层在紧密层上以二维的方式快速生长, 从而导致膜层致密度下降, 形成多孔的疏松结构. 由于聚苯胺分子的线性特性<sup>[4]</sup>, 因此生长具有一定的方向性, 从而在宏观上显示出一定的有序性. 聚苯胺形貌受电流密度, 电解质中阴离子, 苯胺浓度等因素影响, 但由于导电基底在聚合初期已被聚苯胺膜层覆盖, 所以影响不到膜层的最终形貌.

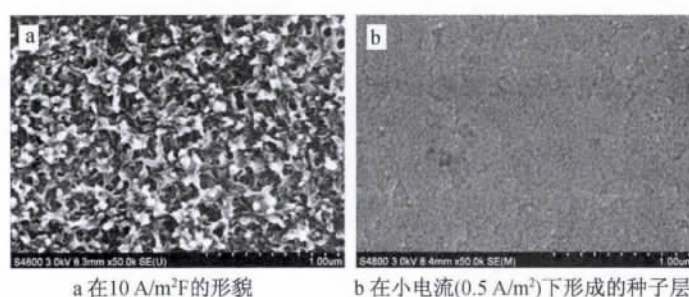


图1 样品在不同电流密度下的 FESEM 图

## 2.2 伏安测试

采用 0.05 和 0.1 V/s 的扫描速率在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸溶液中, 对样品进行伏安循环测试, 扫描的电势范围相对于饱和甘汞电极为  $-0.5 \sim 1.2 \text{ V}$ . 如图 2 所示, 在不同扫描速率下, 除了峰值电流大小不一外, 曲线的形状几乎相同. 这显示了作为电容器的电极, 聚苯胺具有高度的电化学可逆性. 当电压扫描速率为 0.1 V/s 时, 图 2 的曲线显示了两对峰值电流. 在 0.56 V 左右出现的峰值电流源于聚苯胺从完全还原态到中间氧化态的转变, 而在 0.94 V 左右出现的电流峰源于中间氧化态到完全氧化态的转变<sup>[5]</sup>. 图 2 中的还原电流峰源于材料的还原反应. 由于工作电极与参比电极之间的溶液电阻及电极本身的电阻, 图中显示的氧化峰值略高于实际氧化电位, 还原峰值略低于实际的还原电位. 由于电极的电子

转移电阻,所以电流峰的半峰宽较大,使得氧化还原电流峰不够尖锐.聚苯胺膜厚为 100 nm 左右,因此在对样品进行伏安循环测试时,电极显示了电容的特性,因此两个氧化峰间的响应电流较大.

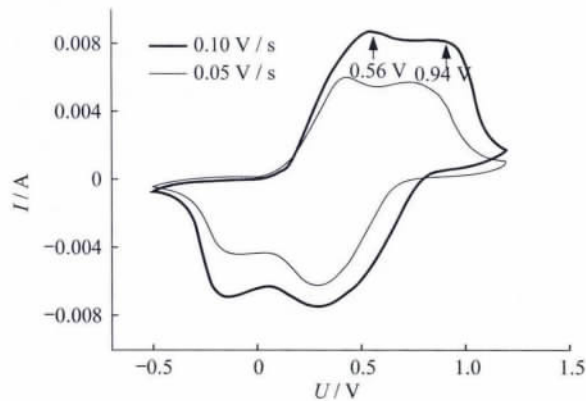


图2 不同扫描电压下样品的伏安循环曲线

### 2.3 膜重的测量

用相同的方法制备较大面积的电极(20 cm × 25 cm),以精度为 1 mg 的电子天秤测量 ITO 电极在合成膜前与膜后的质量差,然后计算单位面积的膜的质量约为 0.33 g/m<sup>2</sup>.

### 2.4 恒定电流充放电测试

为了定量评测样品的电容特性,将两片相同的电极组装成电容器进行测试.对电极进行不同电流密度下的恒定电流充放电,在图 3a 中时间跨度由大及小依次对应的电流密度为 1, 3, 5, 7, 10, 15 及 20 A/g.所有的充放电曲线都不是线性的三角,这是因为电极充放电过程为法拉第反应,使得在不同电位下的电位随电流的变化率不一.通过关系式  $C = (I \times t) / (m \times \Delta U)$ ,可以算出在不通电流密度下材料的比电容.其中  $I$  为充放电电流,  $t$  为充放电时间,  $m$  为电极材料的质量,  $\Delta U$  为充放电前后电极电位的变化.图 3b 为不同电流密度下聚苯胺电极的比电容.当电流密度为 1 A/g 时电极材料的比电容高达 829 F/g,即使是在大电流密度(30 A/g)下,电极的比电容也在 536 F/g 左右.比电容之所以会随着电流密度的增加而减小是因为大的电流密度对应着快速的法拉第反应,电极材料来不及反应,即材料的利用率降低,从而显示出比电容下降.此外,充放电曲线上在充放电变化瞬间曲线的阶跃源于电极的内阻,可以通过关系式  $R = \Delta U / 2I$  计算电极的内阻.式中  $I$  为充放电电流,  $\Delta U$  为电势阶跃.

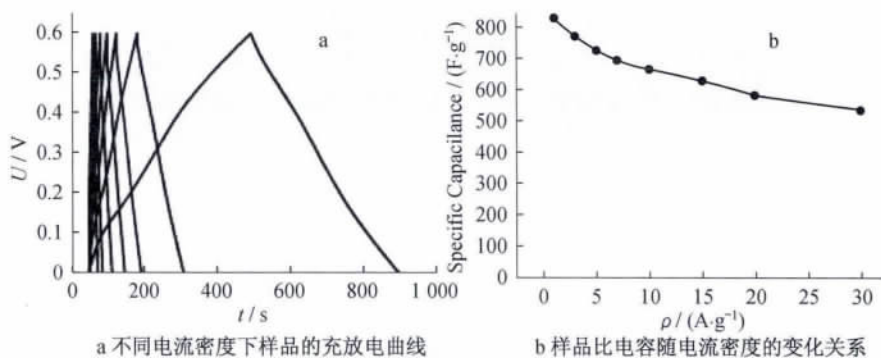


图3 样品电容特性随充放电电流密度的变化

进一步对样品进行 500 次恒定电流充放电以测试样品的循环稳定性.图 4b 为 500 次循环充放电的前 10 次循环.图 4a 为电极比电容随充放电次数的变化曲线,经过 500 次循环充放电后,电极的比电容降低 5%,图 4a 也展示了电极内阻随循环次数的变化.正如文献报道的<sup>[6-7]</sup>,电极性能的降低是因为聚

苯胺的降解.

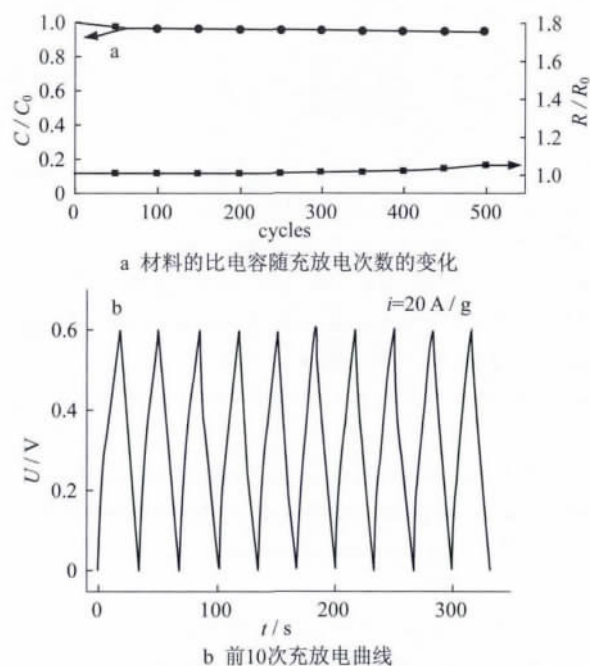


图4 样品电容、电阻随多次充放电次数的变化

## 2.5 交流电阻抗测试

图5a、5b为对样品进行交流阻抗测试所得的Nyquist图,其中交流信号频率为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^6 \text{ Hz}$ ,电压有效值为 $5 \text{ mV}$ ,样品的测试电位为 $0.1 \text{ V}$ .将图5b中曲线高频区的半圆延伸与实轴相交,交点数值即代表聚苯胺电极与参比电极间溶液电阻与ITO基片电阻的串联值( $R_l$ ),半圆的直径代表聚苯胺电极的电子转移电阻( $R_r$ ).图中在 $1 \sim 1 \times 10^4 \text{ Hz}$ 之间的点表现出电解质溶液离子的扩散特性<sup>[8]</sup>.由 $1 \text{ Hz}$ 以下的点组成的曲线近乎垂直于实轴,这意味着聚苯胺电极具有极好的电容特性<sup>[9-10]</sup>.

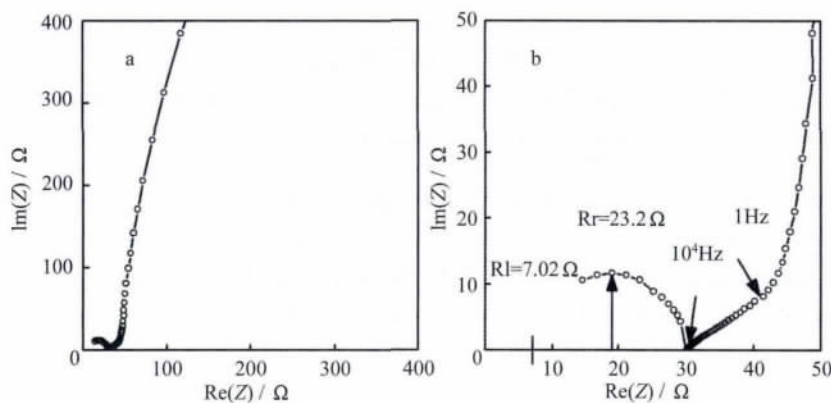


图5 样品的Nyquist图(5b为5a的高频部分放大图)

## 3 结论

采用非模板的恒定电流法在ITO电极上直接制得均匀的纳米级聚苯胺膜.这种聚苯胺膜即使在大的充放电电流密度下依然具有较大的比电容值,且具有较好的循环充放电稳定性.由于本研究采用的合

成方法重复性高,且可以进行大面积制备,因此具有一定的实际应用价值.

## 参考文献:

- [1] HEEGER A J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials [J]. REVIEWS OF MODERN PHYSICS 2001, 73(3): 681–700.
- [2] MONDAL S K, BARAI K, MUNICHANDRAIAH N. High capacitance properties of polyaniline by electrochemical deposition on a porous carbon substrate [J]. Electrochim Acta 2007, 52(9): 3258–3264.
- [3] BADE K, TSAKOVA V, SCHULTZE J W. Nucleation, Growth and branching of polyaniline from microelectrode experiments [J]. Electrochim Acta 1992, 37(12): 2255–2261.
- [4] HUANG J X, KANER R B. A General chemical route to polyaniline nanofibers [J]. J AM CHEM SOC 2004, 126: 851–855.
- [5] BEREKET G, HÜR E, SAHIN Y. Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline) and poly(aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel [J]. Applied Surface Science 2005, 252(5): 1233–1244.
- [6] PENG C, ZHANG S W, JEWELL D. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors [J]. Progress in Natural Science 2008, 18(7): 777–788.
- [7] SOUDAN P, LUCAS P, HO H A. Synthesis, chemical polymerization and electrochemical properties of low band gap conducting polymers for use in supercapacitors [J]. J Mater Chem 2001, 11: 773–782.
- [8] ZHU Y W, MURALI S, STOLLER M D. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene [J]. Scienceexpress 2011, 1126(10): 1–5.
- [9] IN H J, KUMAR S, YANG S H. Origami fabrication of nanostructured, three-dimensional devices: Electrochemical capacitors with carbon electrodes [J]. Appl Phys Lett 2006, 88(8): 083104.
- [10] FRACKOWIAK E, BÉGUIN F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors [J]. Carbon 2001, 39(6): 937–950.

## Leafy nanostructure PANI for material of supercapacitors

XI Dong<sup>1</sup>, CHEN Xinman<sup>2</sup>

(1. College of Mathematics and Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China;

2. Institute of Optoelectronic Materials and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

**Abstract:** Nanostructure conducting polyaniline (PANI) has great potential applications in supercapacitor electrode materials. In this paper, we report a template-free approach to synthesize PANI by a galvanostatic current procedure with a three-electrode configuration directly on indium-doped tin-oxide substrates (ITO). The morphology of product was characterized by Hitachi S-4800 field emission scanning electron microscope (FE-SEM). Due to the nanostructure, the specific capacitance of PANI film with the thickness of 100nm were measured as high as 829 F/g and 667 F/g at a charge-discharge current density of 1 A/g and 10 A/g respectively. After 500 cycle charge-discharge test employed at the current density of 20 A/g the PANI film still had a 95.1% capacitance retention.

**Key words:** supercapacitor; nano-polyaniline; film electrode

(责任编辑: 顾浩然)