

柔性聚苯胺/氮化钛纳米线电极材料的制备与储能性能

路 露¹, 周小红¹, 徐 律¹, 余乐平¹, 张 鑫²

(1. 无锡商业职业技术学院智能装备与汽车工程学院, 江苏 无锡 214153;

2. 盐城工学院材料科学与工程学院, 江苏 盐城 224001)

摘 要: 利用高导电性的氮化钛纳米线作为聚苯胺的生长基质, 有效减少电极材料的电荷传输电阻, 提升聚苯胺的超级电容储能性能。以碳纤维作为柔性基底, 采用晶种辅助水热结合电化学聚合法制备了柔性聚苯胺/氮化钛纳米线电极材料(PANI/TiN), 电极材料呈现高度有序的同轴核壳纳米线结构, 且纳米线之间彼此分离, 有利于电解液离子的传输, 提升储能性能。电流密度为 1 A/g 时, 比电容为 403 F/g; 电流密度从 0.5 A/g 增加到 10.0 A/g 时, 比电容保持率为初始容量的 53.4%, 电流密度为 5 A/g 时, 循环充放电 1 000 次后 PANI/TiN 的电容保持率为 79.1%, 与 PANI 相比均有较大提升, 表明 PANI/TiN 具有较好的电化学储能性质。以 PANI/TiN 电极材料为电极构建柔性全固态对称型超级电容器(PANI/TiN//PANI/TiN)考察其应用性。PANI/TiN//PANI/TiN 柔性超级电容器在电流密度为 1 A/g 时, 比电容可达 100.2 F/g, 且在不同角度弯曲后比电容无明显衰减。当功率密度为 500 W/kg 时, 能量密度可达 50.1 W·h/kg, 且 1 个单元的该超级电容器可驱动红色(1.8 V)发光二极管, 具有较为广阔的应用前景。

关键词: 聚苯胺; 氮化钛; 纳米线; 柔性电极; 全固态超级电容器

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1909-10

网络出版时间: 2022-05-30



Fabrication and Supercapacitor Behavior of Flexible Polyaniline/Titanium Nitride Nanowire

LU Lu¹, ZHOU Xiaohong¹, XU Lyu¹, YU Leping¹, ZHANG Xin²

(1. School of Intelligence Equipment and Automotive Engineering, Wuxi Vocational Institute of Commerce, Wuxi 214153, Jiangsu, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224002, Jiangsu, China)

Abstract: High-conductivity titanium nitride nanowire can be used as a growth substrate of polyaniline to reduce the charge transfer resistance of the electrode material and improve the supercapacitor behavior of polyaniline. A polyaniline/titanium nitride nanowire (PANI/TiN) was synthesized as a supercapacitor electrode material *via* seed-assisted hydrothermal process and high-temperature calcinations with flexible carbon fiber as a substrate. PANI/TiN nanowires have a highly ordered coaxial core-shell nanowire structure, and the nanowires split each other to favor the ion diffusion and electron transportation and improve the energy storage performance. PANI/TiN exhibits a higher specific capacitance of 403 F/g at 1 A/g and a higher capacitance retention of 53.4% when the current density increases from 0.5 A/g to 10.0 A/g. The capacitance retention rate of PANI/TiN is 79.1% after 1 000 cycles of charging and discharging at 5 A/g. Compared with PANI, PANI/TiN has the improved electrochemical energy storage properties. The flexible all-solid-state symmetric supercapacitor (*i.e.*, PANI/TiN supercapacitor) was assembled by using PANI/TiN as an electrode. PANI/TiN//PANI/TiN supercapacitor has the specific capacitance of 100.2 F/g at 1 A/g, and there is little attenuation of the specific capacitance after bending at different angles. PANI/TiN//PANI/TiN supercapacitor can obtain an energy density of 50.1 W·h/kg at a power density of 500 W/kg. Red light emitting diode (a rated voltage of 1.8 V) can be lighted up by one unit of the supercapacitor, indicating a promising potential application for energy storage.

Keywords: polyaniline; titanium nitride; nanowire; flexible electrode; all-solid-state supercapacitor

收稿日期: 2021-11-24。 修改稿日期: 2021-12-28。

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK20191041); 江苏省高校自然科学基金面上项目(19KJB480011); 无锡商业职业技术学院校级培育类课题(KJXJ21604); 无锡商业职业技术学院产教融合项目(QX202113)。

第一作者: 路露(1988—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2021-11-24. Revised date: 2021-12-28.

First author: LU Lu (1988—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: lulu2143@126.com

目前, 人类生活对高能存储装置的要求越来越迫切, 超级电容器的性能亟待提升, 与之相对应, 提升电极材料的性能是十分必要的^[1-2]。电极材料是影响超级电容器性能的核心元素, 主要有碳材料、导电聚合物和金属氧化物 3 种, 其中导电聚合物由于能发生可逆氧化还原反应提供较高的赝电容而备受关注。聚苯胺(PANI)是一种重要的导电聚合物, 由于其储能容量大、成本低等优异的理化性质和良好的环境稳定性而被广泛的应用, 特别是在超级电容器等储能领域。由于 PANI 能发生独特的质子掺杂/去掺杂, 可以提供较高赝电容, 但其导电性差, 电子传输受到限制, 因此用作电极材料时常将 PANI 与导电材料相结合来有效克服上述问题^[3-4]。常用的导电材料通常为活性炭、碳纳米管和石墨烯等碳材料, 但活性炭和炭黑颗粒尺寸比较大, 与其他材料复合时虽能提升导电性, 但却会大大减少反应活性位点, 影响电极材料储能性质的发挥^[5]。碳纳米管和石墨烯虽具有高导电性^[6], 但其制备过程繁琐复杂, 较难操控。因此, 探索新型的高导电性材料来增强聚合物和氢氧化物的导电性成为研究的重点。氮化钛(TiN)是一种常用的耐磨材料, 但近年来人们发现其导电性极强, 且能产生电容, 于是逐渐开始应用在电极材料领域。Shang 等^[7]设计了 $\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}(\text{OH})_{6x}/\text{TiN}$ 复合电极材料, 利用 TiN 的高导电性改性 $\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}(\text{OH})_{6x}$ 导电性能差的问题。且 TiN 的合成工艺较碳纳米管和石墨烯而言更简便易控, 因此可利用高导电性的 TiN 来增强导电聚合物聚苯胺的导电性能, 提升电荷传输效率, 进而提升电极材料的储能性能。

此外, 随着电子技术与电化学储能科学的发展, 弯曲显示器与触屏、手环、手表、可穿戴传感器、射频识别标签、可植入医疗器械等柔性器件成为未来电子设备的发展潮流, 柔性可穿戴、可折叠、便携式的储能电子器件逐渐走入人们的视线。与之相对应, 如何设计制备柔性储能装置成为关键。作为柔性储能器件中最为核心的部分, 柔性电极的制备和组装直接决定了柔性储能器件的性能水平。碳纤维具有良好的柔韧性, 质量轻, 环境友好, 可塑性强, 可重复利用, 成为一类十分重要的柔性电极材料基底, 因此本工作选择碳纤维作为柔性基底, 设计柔性电极材料, 以期在可穿戴、可折叠等储能领域有所应用。

基于以上论述, 本工作利用高导电性的 TiN 作为聚苯胺的生长基质改性 PANI, 以期提升 PANI

的超级电容储能性能。采用碳纤维作为柔性基底, 通过晶种辅助水热结合高温煅烧法设计制备了 TiN 纳米线, 并通过电化学聚合在 TiN 纳米线生长 PANI, 形成同轴异质核壳结构的聚苯胺/氮化钛纳米线柔性电极材料(PANI/TiN), 并通过循环伏安、恒电流充放电及循环稳定性实验探究了该电极材料的超级电容储能性能, 同时以 PANI/TiN 电极材料为电极, 设计制备了柔性全固态对称型超级电容器来考察其应用性。

1 实验

1.1 聚苯胺/氮化钛纳米线电极材料的制备

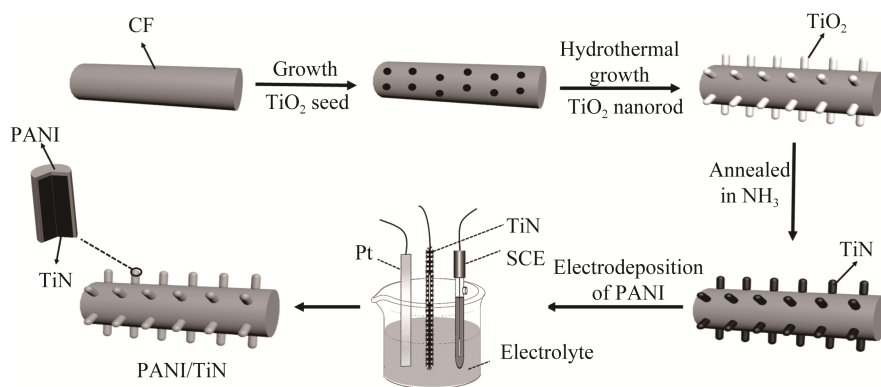
钛酸四丁酯、盐酸、乙醇、浓硝酸、丙酮等化学试剂为分析纯, 购买于国药集团化学试剂有限公司; 氮气购买于南京特种气体公司, 柔性碳纤维(CF)购买于威盛碳纤维有限公司, 实验过程中所用二次蒸馏水为实验室自制。

柔性聚苯胺/氮化钛纳米线电极材料的制备机理如图 1 所示。

采用柔性碳纤维为电极材料基底, 碳纤维使用前使用浓硝酸和丙酮清洗去除表面油污等杂质后, 二次蒸馏水清洗备用。

氮化钛纳米线电极材料的制备采用晶种辅助水热结合高温煅烧法。具体过程为: 将 CF 在 0.2 mol/L 的钛酸四丁酯的乙醇溶液中浸泡, 350 °C 保持 10 min, 表面物理吸附钛晶种。在 4.5 mmol/L 钛酸四丁酯和 12 mol/L 盐酸混合溶液中, 150 °C 水热反应 5 h, 随后样品在氮气氛围中 550 °C 煅烧 1 h, 得到 TiO_2 纳米线, 标记为 TiO_2 。随后将其在氮气气氛下高温氮化, 升温速率为: 室温~300 °C 为 5 °C/min, 300~700 °C 为 2 °C/min, 700~900 °C 为 1 °C/min, 900 °C 保温 1 h, 自然冷却至室温, 即得柔性氮化钛纳米线阵列, 标记为 TiN。

柔性聚苯胺/氮化钛纳米线电极材料的制备采用电化学聚合法。具体方案为: 电化学聚合采用三电极体系, 采用上述柔性氮化钛纳米线阵列为电极, 铂片电极为对电极, 甘汞电极为参比电极; 电解液采用苯胺(浓度为 0.1 mol/L)和硫酸(浓度为 1 mol/L)的混合水溶液; 电聚合采用循环伏安法, 电位范围 -0.2~0.9 V, 扫描速率为 25 mV/s, 扫描周期为 20 个循环, 即得柔性聚苯胺/氮化钛纳米线电极材料, 标记为 PANI/TiN。对比样品聚苯胺采用柔性碳纤维代替柔性氮化钛纳米线阵列依同样方法制得, 标记为 PANI。



CF is carbon fiber; PANI is polyaniline; SCE is saturated calomel electrode.

图 1 聚苯胺/氮化钛纳米线电极材料的制备机理

Fig. 1 Schematic diagram illustrating growth processes of PANI/TiN nanowire

1.2 聚苯胺/氮化钛的表征及电化学性能测试

样品的 XPS 光谱采用美国赛默飞公司 VG-ADES400 型 X 射线光电子能谱仪测定 (Mg K-ADES 源残留气体压力小于 10^{-8} Pa)。样品的 Raman 光谱采用美国赛默飞公司 Thermo Fisher 型 Raman 光谱仪测定。样品的紫外-可见光 (UV-Vis) 光谱采用日本岛津公司 UV-2450 型紫外可见漫反射光谱仪测定。样品的微观形貌分析采用德国 Zeiss 公司 Zeiss Ultra Plus 型扫描电子显微镜 (SEM) 测定。PANI/TiN 电极材料的循环伏安和恒电流充放电用上海辰华公司 CHI760C 型的电化学工作站测定。电化学阻抗谱采用德国 ZAHNER 公司 ZAHNERim6ex 型电化学工作站测定, 扫描范围为 0.01~100.00 kHz, 开路电压为 0 V, 扰动电压为 5 mV。循环性能采用武汉蓝电公司 LAND CT2001A 型电池测试系统进行。电极材料的电化学性能测试采用三电极体系, 所制备 PANI/TiN 为工作电极, 铂片电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 电解液采用 1 mol/L H_2SO_4 水溶液。

1.3 聚苯胺/氮化钛柔性全固态对称型超级电容器的制备

采用柔性聚苯胺/氮化钛纳米线为电极, 硫酸-聚乙烯醇 (H_2SO_4 -PVA) 为凝胶电解质, 制备聚苯胺/氮化钛柔性全固态对称型超级电容器, 其中 H_2SO_4 -PVA 凝胶电解质制备过程为: 将 1 g PVA 加入到 5 mL H_2O 中搅拌溶解, 在 80 °C 搅拌, 将 5 mL 2 mol/L H_2SO_4 逐滴加入上述 PVA 溶液中, 直至形成均匀的液体, 随后将 H_2SO_4 -PVA 溶液置于 60 °C 的真空烘箱中蒸发过量的水, 即得 H_2SO_4 -PVA 凝胶电解质。再将 H_2SO_4 -PVA 凝胶电解质均匀涂布在 PANI/TiN 柔性电极表面, 采用无纺布作为隔膜并用

超薄塑料膜包装, 即可制得聚苯胺/氮化钛柔性全固态对称型超级电容器, 标记为 PANI/TiN//PANI/TiN。

2 结果与讨论

2.1 Raman 光谱

图 2 为 PANI/TiN 纳米线及对比样品的 Raman 光谱。由图 2 可见, TiO_2 谱中, 位于 449 cm^{-1} 和 609 cm^{-1} 处的特征吸收峰, 表明成功制备了样品 TiO_2 。 TiN 谱中, TiO_2 的特征吸收峰消失, 表明 TiO_2 经氨气高温煅烧处理后, 转化为立方晶相 TiN , 这与 XPS 结果相符^[8]。对于 PANI 和 PANI/TiN 纳米线的 Raman 光谱, 位于 1584 cm^{-1} 处的特征吸收峰归因于 C=C 键的伸缩振动; 1497 cm^{-1} 处的特征吸收峰归因于苯环 C—C 键的伸缩振动; 1348 cm^{-1} 处的特征吸收峰归因于对应着 C—N⁺ 的伸缩振动; 1168 cm^{-1} 处的特征吸收峰峰归因于醌环 C—H 键的弯曲振动; 575 cm^{-1} 处的特征吸收峰归因于环形变; 517 cm^{-1} 处的特征吸收峰归因于胺形变; 419 cm^{-1} 处的特征吸收峰归因于 C—N—C 的面外扭曲振动。位于 1348 cm^{-1} 处特征吸收峰的出现与质子化过程有内在联系, 表明样品中的 PANI 处于导电态 (翠绿亚胺盐态)^[9]。此外, 图 2b 为 PANI/TiN 纳米线的 UV-Vis 光谱。位于 320 nm 附近的吸收峰归因于 π - π^* 跃迁; 414 nm 附近的吸收峰归因于 polaron- π^* 跃迁; 770 nm 附近的吸收峰归因于 π -polaron 跃迁^[10]。位于 630 nm 附近的宽吸收峰源于从苯环的最高占据分子轨道 HOMO 到醌环的最低未占分子轨道 LUMO 的电子激发跃迁^[11], 这些特征吸收峰同样意味着 PANI/TiN 中聚苯胺处于导电态。

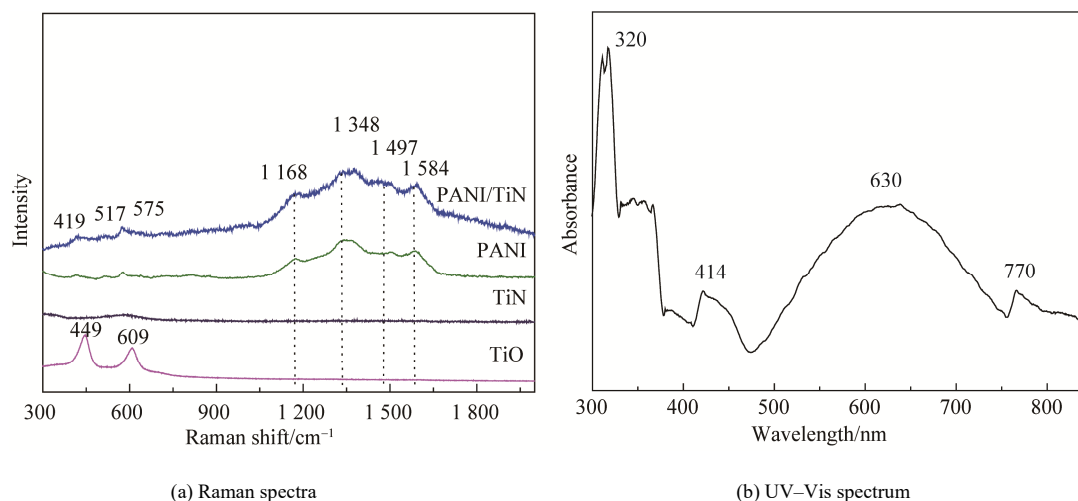


图2 PANI/TiN 纳米线的 Raman 光谱和 UV-Vis 谱

Fig. 2 Raman spectra and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectra of PANI/TiN nanowire

2.2 XPS 分析

为了进一步研究 TiN 纳米线电极材料表面各元素的化学形态,进行了 XPS 检测,并针对 XPS 检

测结果进行拟合分析,见图 3。从图 3a 可见,TiN 纳米线主要含有 Ti、N、C 和 O 元素。图 3b 为 TiN 纳米线 N 1s 的 XPS 谱,其结合能位于 396.9 eV 处,

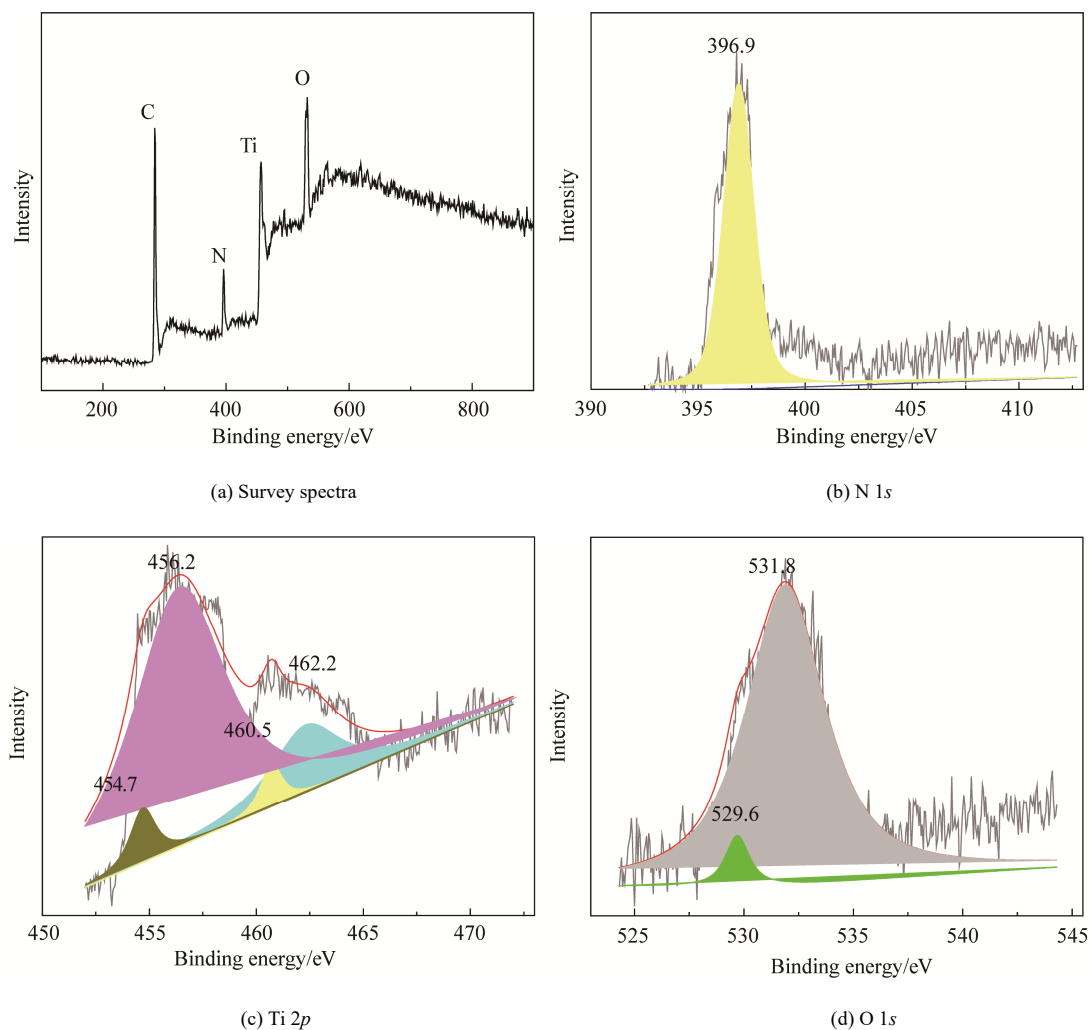


图3 TiN 纳米线的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of TiN nanowire

为典型的氮化物特征, 表明了氮化钛的形成^[12]。图 3c 为 TiN 纳米线 Ti 2*p* 的 XPS 谱, Ti 2*p*_{3/2} 和 Ti 2*p*_{1/2} 的结合能分别为 454.7 eV 和 460.5 eV, 与 TiN 有关^[13-14]; 而另 1 对 Ti 2*p*_{3/2} 和 Ti 2*p*_{1/2} 的结合能位于 456.2 eV 和 462.2 eV 处, 这归因于样品中存在介于 TiN 和 TiO₂ 之间的氮氧化物(TiO_xN_y), 这种氮氧化物的形成主要是源于 TiN 非常容易与空气中的氧气作用发生表面钝化^[15-16]。图 3d 为 TiN 纳米线 O 1*s* 的 XPS 谱, O 1*s* 的结合能位于 531.8 eV 处, 归因于—OH 的吸附; 结合能位于 529.6 eV 处, 归因于金

属氧化学键^[17]。XPS 结果表明通过高温氮化处理, 样品 TiO₂ 已转化为 TiN, 导电性能得到显著提升, 有益于储能性能的发挥。

2.3 形貌分析

TiN、PANI 和 PANI/TiN 纳米线 SEM 照片如图 4 所示。图 4a 为 TiO₂、TiN 和 PANI/TiN 的光学照片。图 4b 为 TiO₂ 的 SEM 照片。从图 4b 可见, TiO₂ 均匀生长在碳纤维表面, 呈现纳米线结构。由图 4c 可见, 经过高温氮化处理后, TiN 仍保持纳米线结构, 并没有因为高温氮化处理被破坏。图 4d

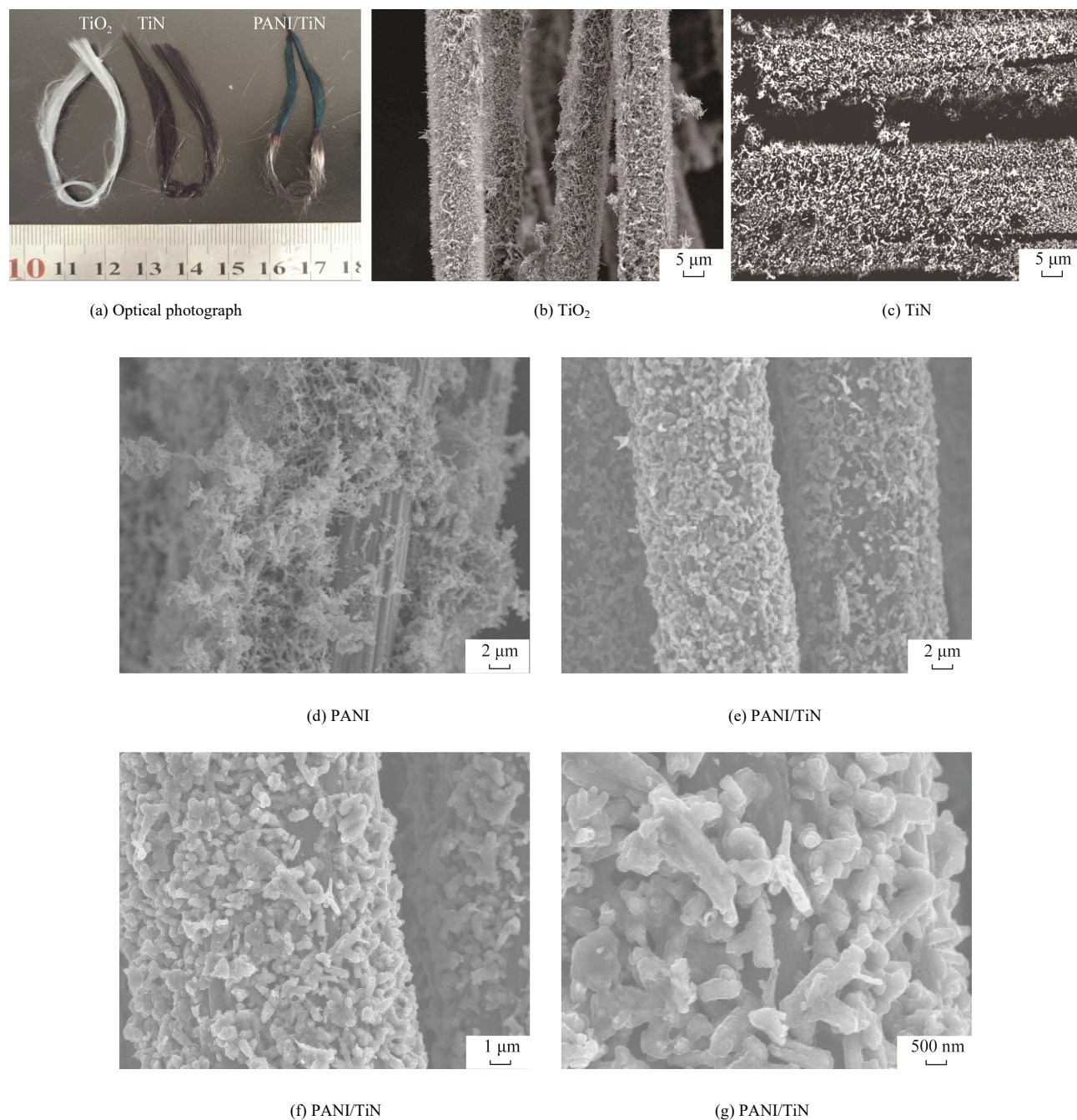


图 4 TiO₂、TiN、PANI 和 PANI/TiN 的光学照片和 SEM 照片
Fig. 4 Optical photographs and SEM images of TiO₂、TiN、PANI 和 PANI/TiN

为 PANI 的 SEM 照片。从图 4d 可见, PANI 为纳米线结构, 不均匀的团聚在碳纤维表面, 与 CF 结合不紧密, 这意味着 PANI 的机械性能较差, 易在反应过程中脱落。而图 4e~图 4g 为不同放大倍数的 PANI/TiN 纳米线的 SEM 照片。由图 4e 可见, 样品 PANI/TiN 具有在碳纤维表面生长的纳米线结构, 与图 4c 相比, 纳米线的直径明显变粗, 这主要是由于 PANI 在 TiN 纳米线表面生长所致的。由图 4e~图 4g 可见, PANI/TiN 纳米线呈现高度有序的同轴核壳纳米线结构, 纳米线直径约为 200 nm, 且纳米线之间彼此分离, 这样的结构具有更多的开放空间, 为氧化还原反应提供了更多的离子扩散途径, 有助于提升电化学反应效率, 从而提高样品的储能性能。

2.4 聚苯胺/氮化钛电极材料的储能性能测试

通过循环伏安、恒电流充放电、循环性能测试和电化学阻抗测试来评估聚苯胺/氮化钛电极材料的储能性能。图 5a 为 PANI 和 PANI/TiN 在扫描速率为 5 mV/s 下的循环伏安(CV)曲线。从图 5a 可见, PANI 和 PANI/TiN 的 CV 曲线呈现 3 对氧化还原峰, 分别位于 0.28/0.08、0.54/0.47 V 和 0.60/0.55 V 处, 对应着聚苯胺的 3 个氧化还原过程: 全还原式双醌式的相互转化, 对苯二酚苯醌的副产物和中间体和双醌式全氧化式的可逆氧化还原过程^[18]。PANI/TiN 的 CV 曲线积分面积也明显大于 PANI, 表明 PANI/TiN 具有更高比电容。

图 5b 为 PANI 和 PANI/TiN 在电流密度为 1 A/g 的恒电流充放电曲线。从图 5b 可见, PANI 的电势降较大, 约为 30 mV, 形成复合材料 PANI/TiN 后电势降明显降低, 约为 7 mV 左右, 表明 TiN 有利于提升电极材料的导电性, 根据式(1)计算电极材料的质量比电容 C_m :

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (1)$$

式中: ΔV 为电势窗; I 为电流密度; m 为电极材料质量; Δt 为放电时间。

计算结果表明, 在电流密度为 1 A/g 时, PANI 和 PANI/TiN 的质量比电容分别为 304 F/g 和 403 F/g。图 5c 和图 5d 为 PANI/TiN 在不同电流密度下的恒电流充放电曲线及对应比电容结果。不同电流密度下, PANI/TiN 和 PANI 的质量比电容如表 1 所示, PANI/TiN 在电流密度为 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 A/g 和 10.0 A/g 时, 质量比电容分别为 423、403、362、338、320、296 F/g 和 226 F/g; 在 0.5~10.0 A/g 范围内, 电容保持率为初始电容的 53.4% 左右。

PANI/TiN 在电流密度为 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 A/g 和 10.0 A/g 时, 质量比电容分别为 320、304、270、256、232、201 F/g 和 138 F/g; 在 0.5~10.0 A/g 范围内, 电容保持率为初始电容的仅为 43.1% 左右。

PANI/TiN 电极材料表现出较好的比电容及倍率性能, 主要归因于: 1) PANI/TiN 电极材料的结构为彼此分离的纳米线阵列结构, 可为氧化还原反应提供更多的离子扩散途径, 有助于提升电化学反应效率, 从而提高样品的储能性能; 2) 高电导率的 TiN 作为 PANI 的生长基质, 有效促进电荷储存和电子传输, 促进了赝电容反应, 克服了 PANI 自身导电性差的缺点, 从而提升电极材料的超级电容储能性能。从电化学阻抗谱(EIS, 图 5e)中也可以得到相似的结论。根据图 5e 中等效电路采用 Ziew 软件进行阻抗曲线拟合, 拟合数据结果列于表 2。 R_o 的大小与电解质溶液的离子电阻和活性材料的固有电阻有关。 R_{ct} 与活性物质电解质溶液界面的电荷转移过程有关。从测试结果可见, PANI 的 R_o 和 R_{ct} 值较大, 分别为 3.33 Ω 和 7.65 Ω , 尤其是 R_{ct} 可达 7.65 Ω , 这主要是由于 PANI 的导电性能差, 导致电荷转移效率低引起的。而将 PANI 生长于高导电性的 TiN 基底后, TiN 为 PANI 的电子传输提供了高导电性的快速通道, 有效提升了电荷转移效率, 因此 PANI/TiN 的 R_o 和 R_{ct} 值相对较小, 分别为 2.91 Ω 和 0.94 Ω , 预示着 PANI/TiN 具有相对优异的超级电容储能性能。此外, Warburg 阻抗(W)表征电极材料在电化学过程的离子扩散阻抗(Z_w)[(式(2))]

$$Z_w = \frac{W_R \coth[(iW_T \omega)^{W_p}]}{(iW_T \omega)^{W_p}} \quad (2)$$

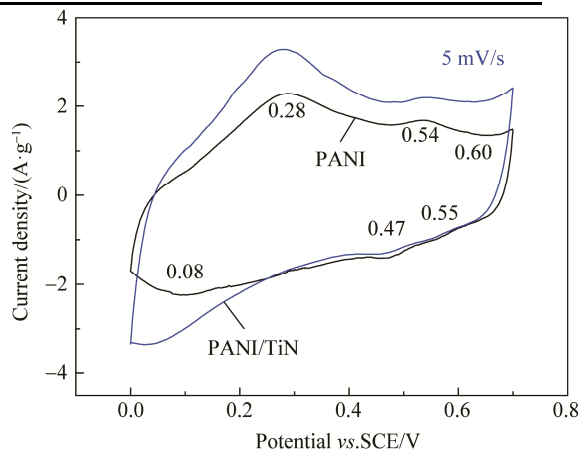
式中: W_R 为 Warburg 阻抗的参数之一, 称为扩散电阻; W_T 为扩散时间常数; W_p 为分指数; ω 为正弦波频率。PANI/TiN 和 PANI 的 W_R 值分别为 6.012 Ω 和 6.863 Ω , PANI/TiN 的扩散阻抗较 PANI 小一些, 表明样品 PANI/TiN 的电解质离子更容易扩散到电极表面参与电化学反应, 因此具有较好的超级电容储能性能。

另外, 图 5f 为 PANI/TiN 和 PANI 的循环测试结果。从图 5f 可见, 在电流密度为 5 A/g 时, 循环充放电 1 000 次后 PANI/TiN 和 PANI 的电容保持率为 79.1% 和 58.9%, 与 PANI 相比, PANI/TiN 的循环性能显著提升。这主要是由于聚苯胺机械性能较差, 在快速循环充放电过程中会发生体积溶胀, 导致循环性能较差; 另外, 从 SEM 结果也可知 PANI 纳米线团聚在碳纤维表面, 与 CF 结合较弱, 导致循环充放电过程中, PANI 活性材料易从少量从电

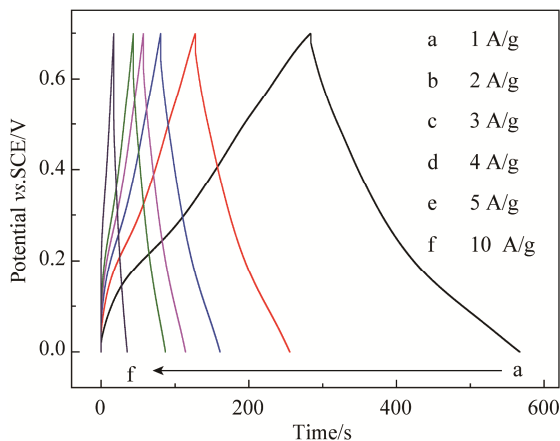
极基底表面脱落而导致容量衰减。而 PANI/TiN 电极材料, PANI 在高导电性 TiN 表面形成一层聚合物膜, 可改善 PANI 机械性能, 提升循环性能。

表 1 PANI 和 PANI/TiN 在不同电流密度的比电容值
Table 1 Corresponding specific capacitances at different current densities of PANI and PANI/TiN

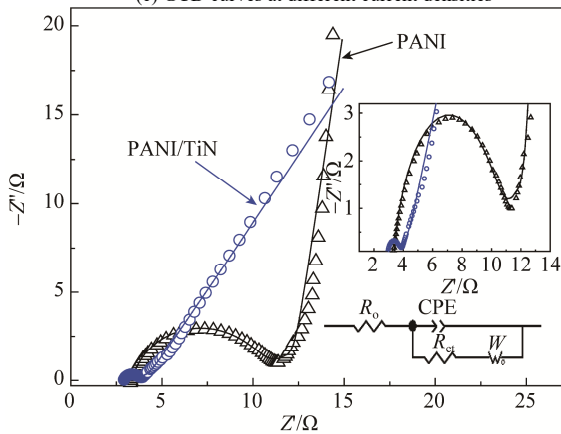
Electrode	Current density/(A·g ⁻¹)						
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	10.0
PANI	423	403	362	338	320	296	226
PANI/TiN	320	304	270	256	232	201	138



(a) Cyclic voltammetry (CV) curves



(c) GCD curves at different current densities

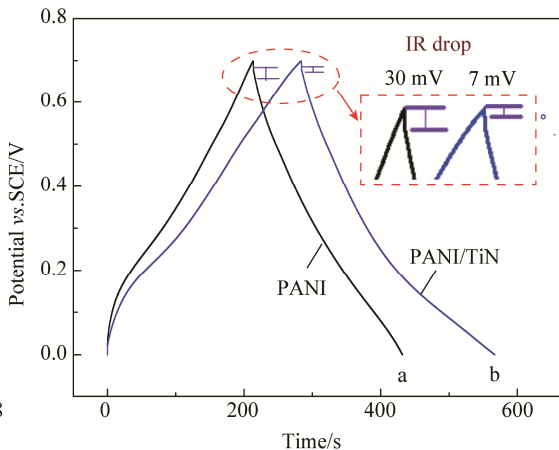


(e) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results

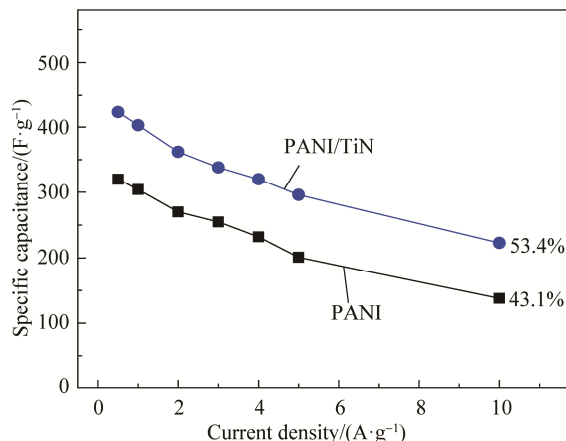
表 2 PANI 和 PANI/TiN 的阻抗拟合数据
Table 2 Fitting values of equivalent circuit elements of PANI and PANI/TiN

Electrode	R_0/Ω	R_{ct}/Ω	CPE		W		
			CPE-T	CPE-P	W_R	W_T	W_P
PANI	3.23	7.65	1.816×10^{-4}	0.795	6.863	0.258	0.476
PANI/TiN	2.91	0.94	2.929×10^{-4}	0.782	6.012	0.699	0.334

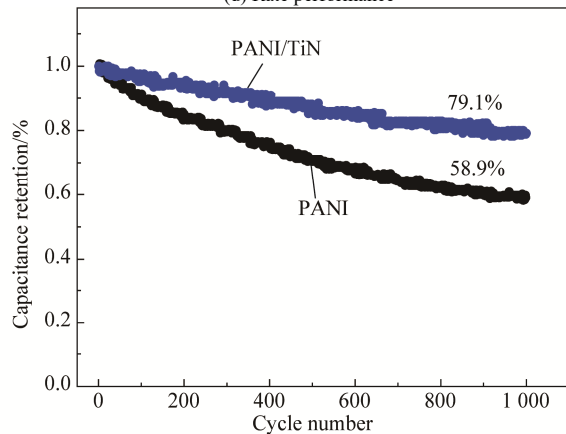
R_0 is intrinsic resistance of electrode material; R_{ct} is charge transfer resistor; CPE is constant phase angle element; CPE-T and CPE-P are constant phase angle original index; W is Warburg impedance; W_R is diffusion resistance; W_T is diffusion time constant; W_P is sub-index.



(b) Galvanostatic charge-discharge (GCD) curves at 1 A/g



(d) Rate performance



(f) Cycling performance

图 5 PANI 和 PANI/TiN 的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of PANI and PANI/TiN

2.5 柔性聚苯胺/氮化钛全固态超级电容器的储能性能测试

采用柔性 PANI/TiN 为电极材料, H_2SO_4 -PVA 为凝胶电解质, 组装柔性全固态对称型超级电容器, 并进行储能测试, 结果如图 6 所示。柔性全固态对称型电容器 PANI/TiN//PANI/TiN 在电流密度为 1、2、4、6、8、10 A/g 下的质量比电容为 100.2, 86.8, 75.6, 67.2, 58.4, 49.2 F/g (图 6a)。为考察该超级电容器柔性, 将器件弯曲不同角度进行恒电流充放电测试, 在弯曲角度为 0° , 45° 和 90° 时的比电容仍然保持 100.2, 98.8 F/g 和 98.3 F/g。在较大弯曲角度 (90°) 时, 容量保持率仍为初始容量的 98.1%, 显示了较好的柔性性能。另外, 根据式(3)和式(4)计算级电容器的能量密度(E)和功率密度(P):

$$E = \frac{1}{2} C_m \Delta V^2 \quad (3)$$

$$P = \frac{1000 \times I \times \Delta V}{2m} \quad (4)$$

式中: C_m 为质量比电容; ΔV 为电势窗; I 为电流密

度; m 为电极材料质量。

当功率密度为 500, 1 000, 2 000, 3 000, 4 000 W/kg 和 5 000 W/kg 时, 能量密度分别为 50.1, 43.4, 37.8, 33.6, 29.2, 24.8 W·h/kg, 高于文献[19–25]报道的基于聚苯胺及其复合材料为电极材料构建的超级电容器 (图 6c)。例如: PANI/碳纳米管(CNT)/ MoS_2 //PANI/CNT/ MoS_2 (功率密度为 2 140 W/kg 时, 能量密度为 7.77 W·h/kg)^[19], PANI/交联碳纳米片//PANI/交联碳纳米片 (功率密度为 85.1 W/kg 时, 能量密度为 28.9 W·h/kg)^[20], 还原氧化石墨烯(rGO)/PANI/rGO/PANI (功率密度为 1 270 W/kg 时, 能量密度为 34.9 W·h/kg)^[21], PANI@ MnO_2 //氧化石墨烯 (功率密度为 1 430 W/kg 时, 能量密度为 17.2 W·h/kg)^[22], PANI//PANI (功率密度为 120 W/kg 时, 能量密度为 26 W·h/kg)^[23], 氧化石墨烯(GO)/PANI/纸纤维//GO/PANI/纸纤维 (功率密度为 456 W/kg 时, 能量密度为 10.2 W·h/kg)^[24], rGO-离子液体(IL)/PANI/rGO-IL/PANI (功率密度为 501 W/kg 时, 能量密度为 24.1 W·h/kg)^[25]。此外, 为考察实际应

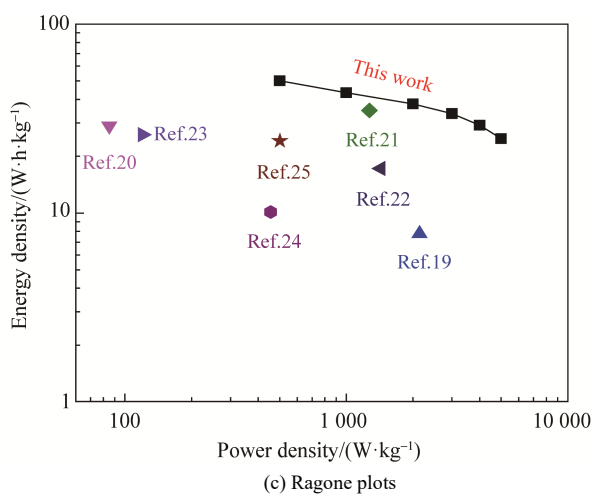
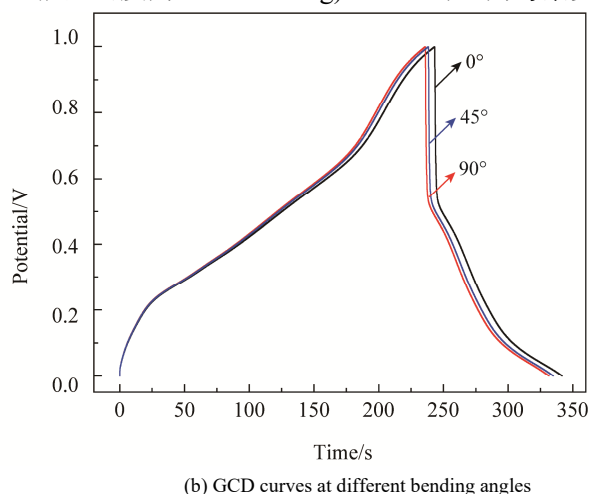
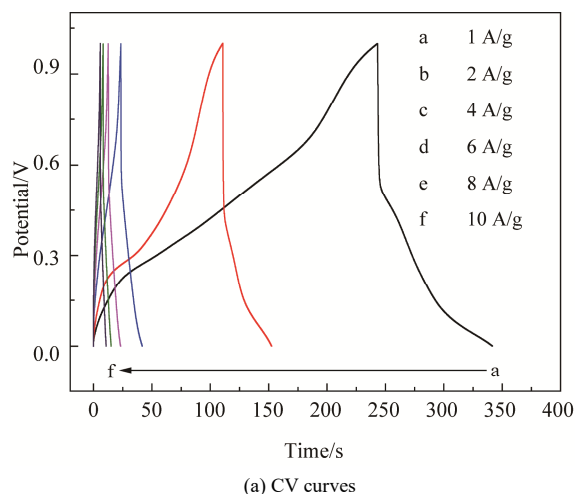


图 6 PANI/TiN//PANI/TiN 超级电容器的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of PANI/TiN//PANI/TiN supercapacitor

用, 使用该电容器驱动一些小型用电器, 如图 6d 所示, 使用 1 个单元该全固态超级电容器即可驱动额定电压为 1.8 V 的发光二极管, 表明 PANI/TiN 电极材料具有较好的应用前景。

3 结论

1) 选择碳纤维为柔性基底, 采用晶种辅助水热结合高温煅烧法设计制备了柔性聚苯胺/氮化钛纳米线电极材料(PANI/TiN), 并对其结构、组成、形貌进行分析, 结果表明样品经高温处理后 TiO_2 转化为 TiN, PANI 处于导电态(翠绿亚胺盐态), 且 PANI/TiN 呈现高度有序的同轴核壳纳米线结构。

2) PANI/TiN 柔性电极材料在电流密度为 1.0 A/g 时, 质量比电容为 403 F/g; 电流密度从 0.5 A/g 增加到 10.0 A/g 时, 比电容保持率为初始容量的 53.4%, 在电流密度为 5.0 A/g 时, 循环充放电 1 000 次后 PANI/TiN 的电容保持率为 79.1%, 与 PANI 相比, PANI/TiN 的容量性质、倍率性能及循环性能等超级电容储能性能都有了明显的提升。

3) PANI/TiN 柔性电极材料较好的超级电容储能性能主要归因于高导电性的氮化钛提升了聚苯胺的导电性, 有利于电子快速传输, 电化学阻抗结果也证实了这一点。同时 PANI/TiN 呈现相互分离的核壳纳米线结构, 有更多的空间进行电解液离子的传输, 加快可逆氧化还原反应效率。

4) 采用 PANI/TiN 为电极构建柔性全固态超级电容器 PANI/TiN//PANI/TiN, 在电流密度为 1.0 A/g 时, 质量比电容为 100.2 F/g 时, 且 90°弯曲时容量也基本保持不变。功率密度为 500 W/kg 时, 能量密度为 50.1 W·h/kg, 1 个单元的该超级电容器可驱动小型用电器, 表明 PANI/TiN 电极材料具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] XU B, ZHANG H B, MEI H, et al. Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials[J]. *Coord Chem Rev*, 2020, 420: 213438.
- [2] 李明伟, 杨绍斌. 介孔 CoMn_2O_4 /还原氧化石墨烯复合材料的制备及其超级电容性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 167–173.
LI Mingwei, YANG Shaobin. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(1): 167–173.
- [3] ALI E, LEI L, YANG Y. Polyaniline supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2017, 347(15): 86–107.
- [4] MENG Q, CAI K F, CHEN Y X. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 268–285.
- [5] ZHAO Y, ZHENG M B, CAO J M, et al. Easy synthesis of ordered meso/macroporous carbon monolith for use as electrode in electrochemical capacitors[J]. *Mate Lett*, 2008, 62(3): 548–551.
- [6] MA W J, CHEN S H, YANG S Y, et al. Flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor based on transition metal oxide nanorods/reduced graphene oxide hybrid fibers with high energy density[J]. *Carbon*, 2017, 113: 151–158.
- [7] SHANG C Q, DONG S M, WANG S, et al. Coaxial $\text{Ni}_3\text{Co}_{24}(\text{OH})_{6x}/\text{TiN}$ nanotube arrays as supercapacitor electrodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7 (6): 5430–5436.
- [8] XIA C, XIE Y B, WANG W, et al. Fabrication and electrochemical capacitance of polyaniline/titanium nitride core shell nanowire arrays[J]. *Synth Met*, 2014, 192: 93–100.
- [9] LU L and XIE Y B. Fabrication and supercapacitor behavior of phosphomolybdic acid/polyaniline/titanium nitride core-shell nanowire array[J]. *New J Chem*, 2017, 41(1): 335–346.
- [10] RANKA P, SETHI V, CONTRACTO A Q. Characterizing the oxidation level of polyaniline (PANI) at the interface of PANI/ TiO_2 nanoparticles under white light illumination[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 615(30): 44–55.
- [11] RADOMAN T S, DZUNUZOVIC J V, GRGUR B N, et al. Improvement of the epoxy coating properties by incorporation of polyaniline surface treated TiO_2 nanoparticles previously modified with vitamin B6[J]. *Prog Org Coat*, 2016, 99: 346–355.
- [12] ANANTHAKUMAR R, ANURADHA B S, KOBAYASHI A, et al. Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(1): 477–485.
- [13] MOROZOV I G, BELOUSOVA O V, BELYAKOV O A, et al. Titanium nitride room-temperature ferromagnetic nanoparticles[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 675: 266–276.
- [14] WHITE N, CAMPBELL L, GRANT J T, et al. Surface/interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nanocrystalline titanium nitride thin films[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 292: 74–85.
- [15] HIEN D, WU Y H, DAI V T, et al. Structure and property of epitaxial titanium oxynitride grown on MgO(001) substrate by pulsed laser deposition[J]. *Surf Coat Technol*, 2013, 214: 91–96.
- [16] GHARESHABANI E, RAWAT R S, SOBHANIAN S, et al. Synthesis of nanostructured multiphase Ti(C,N)/a-C films by a plasma focus device[J]. *Nucl Instrum Meth B*, 2010, 268(17/18): 2777–2784.
- [17] DENG X Y, LEE J, WANG C J, et al. *In situ* observation of water dissociation with lattice incorporation at FeO particle edges using scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 2146–2149.
- [18] XU W W, ZHAO K N, NIU C J, et al. Heterogeneous branched core shell SnO_2 PANI nanorod arrays with mechanical integrity and three dimensional electron transport for lithium batteries[J]. *Nano Energy*, 2014, 8: 196–204.

- [19] THAKUR A K, DESHMUKH A B, CHOUDHARY R B, et al. Facile synthesis and electrochemical evaluation of PANI/CNT/MoS₂ ternary composite as an electrode material for high performance supercapacitor[J]. *Mat Sci Eng B*, 2017, 223: 24–34.
- [20] LI YN, YAN Q, WANG Y Z, et al. Polyaniline coated 3D crosslinked carbon nanosheets for high-energy-density supercapacitors[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 493: 506–513.
- [21] HOU Z X, ZOU S N, LI J J. Morphology and structure control of amine-functionalized graphene/polyaniline composite for high-performance supercapacitors[J]. *J Alloy Compd*, 2020, 827: 154390.
- [22] ZHAO X, CHEN C Y, HUANG Z L, et al. Rational design of polyaniline/MnO₂/carbon cloth ternary hybrids as electrodes for supercapacitors[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(81): 66311–66317.
- [23] RAJENDER B, PALANIAPPAN S. Simultaneous oxidation and doping of aniline to polyaniline by oxidative template: Electrochemical performance in supercapacitor[J]. *Int J Polym Mater*, 2015, 64(18): 939–945.
- [24] XU H, ZHU Y Q, ZHANG M M, et al. Eigenstate PANI-coated paper fiber with graphene materials for high-performance supercapacitor[J]. *Ionics*, 2020, 26(10): 5199–5210.
- [25] DONG C, ZHANG X L, YU Y J, et al. An ionic liquid-modified RGO/polyaniline composite for high-performance flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(80): 11993–11996.