

聚苯胺修饰活性炭电极的电化学性能

徐磊¹,王玮²

1. 日照港集团有限公司科研检测中心, 山东日照 276800
2. 中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东青岛 266100

摘要 有机体系下,采用循环伏安法(CV)在活性炭电极表面电聚合聚苯胺制备聚苯胺/活性炭复合电极,通过循环伏安、恒流充放电和电化学交流阻抗谱(EIS)测试了电极的电化学特性,结果表明,聚苯胺/活性炭复合电极具有良好的电容行为,在-1.0~1.5V 参比极为 Ag/AgCl,测试区间内具有较大的电化学容量,电极比电容高达 $276\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,较活性炭电极的比电容 $92\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 有了很大提高。并且交流阻抗法测得活性炭电极的电荷转移电阻 R_{ct} 为 4.9Ω ,而复合电极 R_{ct} 仅 2.4Ω 。1000 次充放电测试后,复合电极比电容仅衰减 15.7%。由此表明,在有机体系下聚苯胺/活性炭复合电极是一种具有良好循环寿命和高比电容的复合电极材料。

关键词 超级电容器;聚苯胺;活性炭;比电容

中图分类号 TM911

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.06.010

Electrochemical Performance of Polyaniline-deposited Active Carbon Electrode

XU Lei¹, WANG Wei²

1. Research and Testing Center, Rizhao Port Group Co. Ltd., Rizhao 276800, Shandong Province, China
2. Institute of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong Province, China

Abstract Polyaniline was fabricated by Cyclic Voltammetry (CV) on the surface of active carbon electrode in organic solvent. The electrochemical characterisation of the materials was carried out by means of cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge experiments and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The experiment results show that, the PANI/AC electrode exhibits typical capacitive behavior at the voltage window range from -1.0 to 1.5V vs Ag/AgCl. The specific capacitance of the PANI/AC electrode reaches up to $276\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ in comparison with a value of $92\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ for the bare-carbon electrode. And the ionic charge transfer resistance of the PANI/AC electrode is 2.4Ω in comparison with a value of 4.9Ω for the active carbon electrode. The electrode also shows an excellent cyclic life. The capacitance is decayed only by 15.7% after 1000 cycles for the composite electrode. Therefore, it is demonstrated that the loading of PANI onto high surface area activate carbon can greatly improve the performance of the electrode, and the composite is a very promising electrode material for applications in supercapacitors.

Keywords supercapacitor; polyaniline; active carbon; specific capacitance

0 引言

超级电容器作为一种新型的储能元件,以其优异的功率特性和循环性能而广泛应用于电动汽车、通信、玩具、智能仪器等领域^[1-4]。目前,研究最多的超级电容器电极材料主要包括碳基材料、过渡金属氧化物和导电聚合物^[5-8]。

活性炭具有高比表面积、原料丰富、良好的循环寿命等

优点,一直是双电层电容器电极的首选材料^[9],但其比容量较低。以聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPY)和聚噻吩(PTH)为代表的导电聚合物具有较大的法拉第氧化还原电容,其比容量通常比活性炭材料高 2~3 倍^[10]。因此,PANI 修饰活性炭电极既可利用活性炭的双层电容又可利用聚苯胺的准电容,可以得到具有高比电容的复合电极。

收稿日期:2010-04-12;修回日期:2010-09-26

基金项目:山东省科技攻关项目(2006GG2207006)

作者简介:徐磊,助理工程师,研究方向为电化学,电子信箱:xuleiouc@163.com;王玮(通信作者),副教授,研究方向为导电高分子材料,电子信箱:wangwei2004@ouc.edu.cn

水体系下, PANI 的电位稳定窗口比较低, 并且水溶液环境可以促进 PANI 部分分解的发生, 这将限制 PANI 材料在实际电容器中的使用寿命。有机电解液具有腐蚀性小、电位稳定窗口高、能有效提高超级电容器能量密度等优点, 在超级电容器中得到广泛的应用^[1]。因此, 本研究在有机体系中通过电化学方法, 在活性炭电极上原位电聚合 PANI, 期望获得具有良好循环寿命和高比电容的复合电极材料。

1 实验

1.1 活性炭电极制备

活性炭(比表面积为 2000m²/g), 加入到含有聚偏氟乙烯(PVdF)的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中, 经磁力搅拌 30min, 得到黏稠的浆液。然后涂敷在不锈钢网(200 目)上, 60~80℃于真空干燥箱中烘干, 制得电极。黏结剂为 PVdF(质量百分数为 20%), 控制厚度为 100μm。活性炭电极用 AC 电极表示。本实验 AC 电极的表面积和比质量分别为 1cm² 和 27mg·cm⁻²。

1.2 PANI 在炭电极上的聚合

PANI 的电化学聚合在 CS300 电化学测试系统(华中科技大学)上进行。电化学测试采用三电极体系, Ag/AgCl 为参比电极(饱和 KCl), 对电极为铂片电极, 表面积为 1cm², 工作电极为活性炭电极(AC)。本研究中的电位值均相对于 Ag/AgCl 参比电极。

实验中采用循环伏安法在碳电极上制备导电聚合物 PANI, 扫描速率为 2mV·s⁻¹, 电位范围-0.2~1.2V, 为了避免堵塞炭的微孔, 需控制 PANI 沉积的量。PANI 的循环伏安聚合控制在 3 圈。苯胺单体物质的量浓度为 0.2mol·L⁻¹, 乙酸的物质的量浓度为 1.0mol·L⁻¹; 电解液中支撑盐(高氯酸钠)的物质的量浓度为 1.0mol·L⁻¹; 溶剂为乙腈溶液, PANI 的聚合在氮气氛围下进行。复合电极表面积比质量为 41mg·cm⁻²。

1.3 电化学性能测试

循环伏安和充放电测试仪器为 CS300 电化学测试系统, 测量 AC 和复合电极的电化学性能。循环伏安测量中, 扫描速率为 5mV·s⁻¹, 电压范围为-1.0~1.5V, 充放电测试中, 电压范围为 0~1.2V, 电流密度分别为 2, 5, 10mA·cm⁻², 其中循环寿命电流密度为 5mA·cm⁻²。

交流阻抗在 IM6(德国 Zahner 公司)上进行, 在开路电位下测试 AC 和复合电极的交流阻抗谱; 交流电压的振幅保持在 10mV, 频率为 10mHz~100kHz; 并用 Thales 软件拟合测试数据; 电化学测试电解液均为 1mol·L⁻¹ NaClO₄ 乙腈溶液。

2 结果与讨论

2.1 PANI/AC 的电化学合成

图 1 为苯胺电聚合循环伏安曲线, 采用慢速扫描, 有利于在整个碳电极基体内形成聚 PANI 的覆盖层, 能够有效地利用活性炭的表面积, 并且避免使 PANI 的膜层局部过厚。为了

避免堵塞炭的微孔, 需控制 PANI 沉积的量。PANI 的循环伏安聚合控制在 3 圈。

图中, PANI 无明显的氧化还原峰, 这可能是因为活性炭本身的电容较高, 掩盖了 PANI 的氧化还原峰。但随着循环次数的增加, 反应电流随之增大, 表明 PANI 在 AC 电极上的顺利聚合。

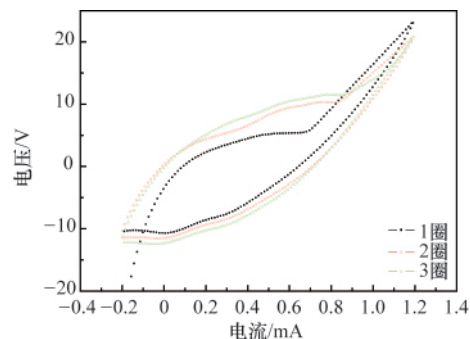


图 1 苯胺在有机体系下电聚合曲线

Fig. 1 Electrochemical polymerization of aniline in organic solvent

2.2 循环伏安测试

图 2(a) 为 AC 电极在乙腈中测试曲线, 扫描速率为 5mV·s⁻¹, 所得循环伏安曲线近似矩形, 具有比较明显的平台范围。在-1.0~1.5V(参比电极为 Ag/AgCl)的测试区间内具有较大的电化学容量, 电流响应值几乎为恒定, 阴极过程和阳极过程基本对称, 这表明该电极以恒定速率进行充放电, 电极的电位变化对电极的容量没有明显影响, 说明电极在该电位窗口范围内具有良好的稳定性。另外, 从 CV 曲线两端可以看出, 当扫描方向发生改变时, 有快速的电流响应, 电流迅速反向, 说明电极的内阻较小^[12]。

图 2(b) 为 PANI/AC 复合电极的循环伏安曲线, 曲线上出现两对相邻的氧化还原峰, 它们是复合材料中 PANI 的氧化还原反应引起的。PANI 具有苯式(还原单元)-醌式(氧化单元)结构, 并可以相互转化。PANI 在不同氧化还原态之间发生转化时, 所发生的是电化学可逆离子掺杂、脱掺杂过程, 该过程伴随着能量的储存与释放, 是一种充放电很快的电化学过程, 而且充进的电荷是存放在这种材料的整个相内, 即能量是存放在整个材料之中而不仅仅是局限在材料的表面上, 从而产生很大的准电容。

从图 2(b) 还可以看出, 复合电极具有更快的电流响应, 因此其内阻更小, 并且成对的两峰间的电势差较小, 在 300mV 左右, 说明反应的可逆性较好, 这对提高复合电极的循环性能有重要意义。两对峰的出现显著增加了循环伏安曲线所包围的面积, 表明复合电极中 PANI 的存在使材料比容量大幅提高。复合电极不仅能利用活性炭大比表面积带来的双电层电容, 还能利用 PANI 材料的法拉第准电容, 因此具有

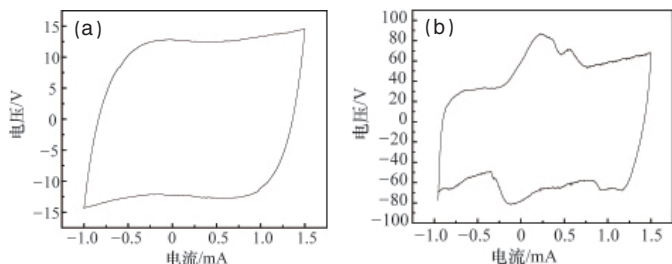


图2 AC电极(a)和PANI/AC复合电极(b)循环伏安曲线 (扫描速率 5mV·s⁻¹)

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the AC electrode (a) and PANI/AC composite electrode (b) at sweep rates of 5mV·s⁻¹

很高的比容量。

2.3 恒流充放电测试

为考查电极材料的充放电性能,研究了不同的电流恒流充放电对比容量的影响。图3分别给出了不同电流密度下AC电极和PANI/AC复合电极的充放电曲线。

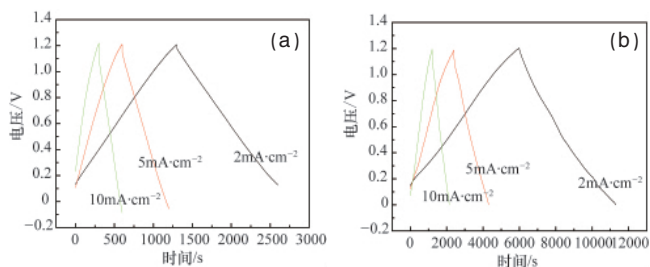


图3 不同电流密度下的AC电极(a)和PANI/AC复合电极(b)充放电曲线

Fig. 3 Charging-discharging curves of AC electrode measured (a) and PANI/AC composite electrode (b) under different current densities

从图3可以看出,充放电曲线中电位-时间呈线性关系,即恒流充放电曲线的斜率 dV/dt 基本上是恒定的,表现出理想的电容行为,这跟前面 CV 曲线的测试结果一致。另外,图形对称性好,表明电极的功率特性好,充放电效率高,电极反应的可逆性良好,这说明制得的电极具有良好的电容特性。

电极的容量可根据下式计算^[13]:

$$c_s = \frac{dQ}{m dV} = \frac{dQ}{m dt} \frac{dt}{dV} \approx \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (1)$$

其中, c_s 为材料的比容量, Q 为双电层吸附电荷, m 为电极材料的质量, I 为放电电流, V 为电位, t 为时间。

表1 电极比电容

Table 1 Specific capacitance of electrode

电极	电流密度/(mA·cm ⁻²)		
	2	5	10
AC 比电容/(F·g ⁻¹)	92	88	86
PANI/AC 比电容/(F·g ⁻¹)	276	273	257

计算可知, 2mA·cm⁻² 电流密度下, AC 和 PANI/AC 复合电极比电容分别为 92 和 276F·g⁻¹, 当电流密度为 10mA·cm⁻² 时, 两电极比容量衰减均较小, 表明该电极材料在较大电流条件下工作, 性能仍能保持稳定能, 从而也验证了其具有较高的比能量和比功率, 能在短时间内放出较大的电量的特点。

图4分别给出了AC电极和PANI/AC复合电极的循环寿命曲线。由图4(a)可以看出, 对于AC电极, 随循环次数增加, 比容量缓慢下降, 1000次循环后比容量为 74F·g⁻¹, 是初始容量的 85%。库伦效率为 97%左右; 而由图4(b)可以看出, 对于PANI/AC复合电极, 比容量初始为 266.5F·g⁻¹, 库伦效率为 98%左右, 并且随着循环次数增加比容量持续减小, 但300次以后比电容有所增加, 随后又缓慢下降, 比容量此阶段略有升高。这可能是反复的充放电过程中, PANI链段上的活性位置和反应路径逐渐增加。1000次循环后比容量为 224.7F·g⁻¹, 是初始容量的 84.3%。这是因为经过长时的充放电循环, 离子在活性物质体相内的迁入迁出使活性物质发生一定程度的膨胀和收缩, 可能导致 PANI 材料活性的降低, 进而造成比容量的降低。复合电极循环寿命与活性炭电极相比基本没有变化, 说明在有机体系下, PANI 具有较好的稳定性。

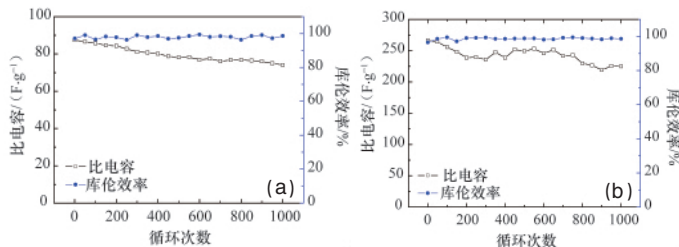


图4 AC电极(a)和PANI/AC复合电极(b)的循环容量及库伦效率测试

Fig. 4 Variation of capacitance and Coulombic efficiency against cycle number for the AC electrode (a) and PANI/AC composite electrode (b)

2.4 交流阻抗测试

图5为活性炭电极和PANI/AC复合电极的复平面(Nyquist)图。曲线在高频端与实轴的交点代表电解液、集流

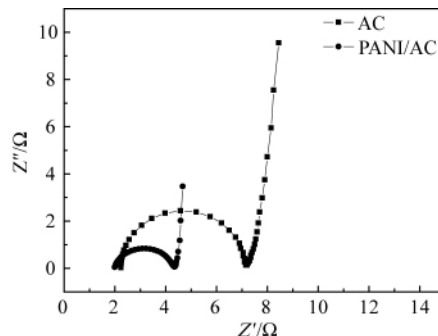


图5 活性炭电极和PANI/AC复合电极交流阻抗曲线
Fig. 5 Nyquist diagrams for the AC and PANI/AC composite electrodes

体等的欧姆电阻 R_s 。高频段半圆弧的直径则体现了电荷转移电阻 R_{ct} , 主要包括电极材料颗粒间的电阻以及电极材料与不锈钢集流体间的接触电阻^[4]。对于 PANI/AC 复合材料, 还应包括电荷在 PANI 链结构上及在 PANI 和碳间转移的电荷转移电阻。低频区出现近似平行于 y 轴的直线, 是电极电容特性的表现。

由 nyquist 图可知, AC 电极的 R_{ct} 为 4.9Ω , 而复合电极仅为 2.4Ω , 表明 PANI 的存在降低了材料的电阻, 复合材料有较高的电荷传递速率和电子导电性。这是因为活性炭材料的多孔结构不利于电荷的传导, 所以其电阻较大, 而掺杂态的 PANI 导电率可达 $5\sim 10S/cm$ ^[5]。苯胺在活性炭表面原位聚合的过程中, 活性炭的一部分微孔被生成的聚苯胺修补和填充, 使得活性炭内部的电子转移通道更加畅通, 同时掺杂态的 PANI 在活性炭表面形成导电微区, 降低了复合材料的电阻^[6]。

3 结论

(1) 在溶剂乙腈中采用循环伏安对 AC 和 PANI/AC 复合电极进行测试。在 $-1.0\sim -1.5V$ (参比电极为 $Ag/AgCl$) 电位下电极具有较大的电化学容量。AC 电极表现出典型的双电层电容行为。复合电极曲线上出现两对相邻的氧化还原峰, 证明了 PANI 氧化还原反应的赝电容。

(2) 采用恒流充放电测试了电极的比电容和循环寿命, PANI/AC 复合电极比电容高达 $276F\cdot g^{-1}$, 而 AC 电极仅为 $92F\cdot g^{-1}$ 。1000 次充放电测试后复合电极循环寿命与 AC 电极相比基本没有变化, 说明在有机体系下, 复合电极具有较好的稳定性。

(3) 采用交流阻抗对电极材料进行测试, 测得 AC 电极的 R_{ct} 为 4.9Ω , 而复合电极仅为 2.4Ω , 表明 PANI 的存在降低了活性炭电极的电阻。

参考文献 (References)

- [1] Conway B E. Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [2] Kotz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15-16): 2483-2498.

- [3] Lota K, Khomenko V. Capacitance properties of poly (3, 4-ethylene-dioxythiophene)/carbon nanotubes composites [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65(2-3): 295-301.
- [4] Gupta V, Miura N. Influence of the microstructure on the supercapacitive behavior of polyaniline/single-wall carbon nanotube composites [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 616-620.
- [5] Liu E H, Meng X Y. Preparation and characterization of nanostructured NiO/MnO₂ composite electrode for electrochemical supercapacitors [J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(5): 1122-1126.
- [6] Wang G X, Zhang B L, Qu M Z, et al. Manganese oxide/MWNTs composite electrodes for supercapacitors [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176 (11-12): 1169-1174.
- [7] Sun L J, Liu X X, Chen L, et al. Electrode posited hybrid films of polyaniline and manganese oxide in nanofibrous structures for electrochemical supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(7): 3036-3042.
- [8] Jua Y W, Choia G R, Junga H R, et al. Electrochemical properties of electrospun PAN/MWCNT carbon nanofibers electrodes coated with polypyrrole[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(19): 5796-5803.
- [9] Frackowiak E, Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors[J]. *Carbon*, 2001, 39(6): 937-950.
- [10] Mastragostino M, Arbizzani C, Soavi F. Polymer-based supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 812-815.
- [11] Pel W G, Conway B E, Marincic N. Analysis of non-uniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, 491(1-2): 9-21.
- [12] Gamb Y J. Studies and characterizations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 101(1): 109-116.
- [13] Qu D Y, Shi H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 74(1): 99-107.
- [14] Park J H, Park O O. Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(1): 185-190.
- [15] 董绍俊, 车广礼, 谢远武, 等. 化学修饰电极 [M]. 修订版. 北京: 科学出版社, 1995.
Dong Shaojun, Che Guangli, Xie Yuanwu, et al. Chemically modified electrodes[M]. revised ed. Beijing: Science Press, 1995.
- [16] 李仁贵, 苗小丽. 表面修饰活性炭的电容器电极 [J]. 电源技术, 2003, 27(3): 308-310.
Li Rengui, Miao Xiaoli. *Chinese Journal of Power Sources*, 2003, 27(3): 308-310.

(责任编辑 岳臣)



《科技导报》“科技纵横捭阖”栏目征稿

“科技纵横捭阖”栏目收录对学术热点、前沿, 学术争论、争端, 科学与文化, 科学人物介绍, 海外科研、留学经历, 科学史, 科学渊源, 科学决策、学术会议、科学活动, 以及科研经费、科研项目申报、考试等方面的杂谈文章。每篇文章约 2200 字, 要求求实、具体, 行文深入浅出、言简意赅、逻辑清晰、有理有据、观点鲜明、切中要害, 可读性强。栏目责任编辑: 王芷, 电子邮箱: wangzhi@kjdb.org; 在线投稿: www.kjdb.org。