

聚苯胺/聚砜复合材料的制备及其超级电容性能

尚秀丽^{a*} 索陇宁^a 冯文成^a 吴海霞^a 胡中爱^b

^a兰州石化职业技术学院石油化学工程系 兰州 730060;

^b西北师范大学化学化工学院,甘肃省高分子材料重点实验室 兰州 730070)

摘要 通过化学聚合法,制备出盐酸掺杂聚苯胺(PANI),将其与聚砜(PSF)溶液混合,定量滴加到玻碳电极上制得 PANI/PSF 复合膜电极。采用扫描电子显微镜、红外光谱以及 X 射线衍射对其结构和形貌进行表征。根据循环伏安曲线、恒电流充放电曲线和电化学阻抗,研究了其作为电极的超级电容性能。结果表明,多孔结构的 PANI/PSF 复合材料具有良好的电容性能,其比电容可达到 497 F/g,并且该超级电容器具有较小的内阻和较好的循环稳定性。

关键词 聚苯胺,聚砜,复合膜,超级电容器

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)09-1060-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20494

超级电容器又称电化学电容器,是一种介于电池和传统电容器之间的新型储能装置^[1],其电荷存储是基于多孔电极/电解液界面的双电层,或导电聚合物电极所产生的吸附电容,因此具有较高的能量密度,广泛应用于交通、移动通信和信息技术等领域^[2-4]。电极材料的优劣是决定超级电容器性能的关键,目前超级电容器的电极材料主要有多孔碳、金属氧化物和导电聚合物 3 种^[5]。在众多导电聚合物中,由于聚苯胺(PANI)具有原料易得、制备简单和高比容量等优点,已成为超级电容器电极材料研究的热点^[6-8]。但聚苯胺在溶解性能、机械性能和力学性能上存在不足,容易从电极上脱落,难以制备出独立支撑膜等限制了其应用^[9-10],因此人们不断探索各种聚苯胺复合材料。吴娟等^[11]以介孔碳纳米线为基体,通过电化学方法制备了聚苯胺/介孔碳纳米线复合材料,在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中,比电容达到 391 F/g。Bian 等^[12]以苯胺为单体,采用原位氧化聚合法在纳米 TiO₂ 上聚合成 PANI,以 1 mol/L H₂SO₄ 为电解液,复合材料比容量为 330 F/g。以碳材料、金属氧化物为基体合成的聚苯胺复合材料也有一些缺点,如表面质脆、易团聚且很难从工作电极上剥离出完整的复合膜。聚砜(PSF)为多孔网状结构的高聚物,易成膜且柔韧性良好。在我们前面的研究工作中,已成功制备了聚苯胺/聚砜复合材料^[13],且用该复合材料做修饰电极可以大大的提高金属铂对甲醇的催化氧化效率^[14]。本文采用化学聚合法制备 PANI,并将其超声分散在 PSF 溶液中,将混合物溶液定量滴加到工作电极上形成一层均匀、连续和致密的 PANI/PSF 复合膜。利用红外光谱和扫描电子显微镜对 PANI、PSF 的结构和形貌进行了表征;用循环伏安法、电化学阻抗及恒电流充放电技术研究了 PANI/PSF 复合材料的电化学特性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯胺(天津市科密欧化学试剂有限公司)使用前在 N₂ 气保护下,减压蒸馏并储存在 4 ℃ 的冰箱中;聚砜($M_n = 26$ kg/mol)使用前在 60 ℃ 下真空干燥;过硫酸铵、对甲基苯磺酸、盐酸、*N,N*-二甲基乙酰胺均为分析纯,使用前不需做任何处理。实验中所有溶液均用二次蒸馏水配制。

采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察 PANI、PSF 的微观形貌;采用美国 Nicolt 公司生产的 NEXUS 670 傅里叶变换红外光谱仪测试其红外光谱,扫描范围 4000 ~ 400 cm⁻¹。

2012-10-31 收稿,2013-01-06 修回

甘肃省科技厅中青年科技基金项目(1007RJYA005)、甘肃省教育厅基金(1115-04)资助项目

通讯联系人:尚秀丽,副教授;Tel:0931-7941139; Fax:0931-7941136; E-mail: lzshsxl@163.com; 研究方向:导电高分子复合材料

1.2 聚苯胺的制备

分别将 5.1 mL 苯胺和一定量的盐酸加入到三口烧瓶中,搅拌并通入 N_2 气 30 min,以除去溶液中溶解的氧。再将一定量的过硫酸铵溶液缓慢加入到上述溶液中(苯胺与过硫酸铵物质的量之比为 1:1),此时可见溶液的颜色由无色透明逐渐变成蓝黑,烧瓶壁上有墨绿色物质生成。室温下反应 4 h,抽滤,用稀盐酸、丙酮反复洗涤滤饼,以除去未反应的有机物和低聚物,然后用大量的去离子水洗涤直至滤液澄清。60 $^{\circ}C$ 下真空干燥 24 h,经研磨制得 PANI 深绿色粉末。

1.3 聚苯胺/聚砜复合材料的制备及电化学性能测试

室温下,PSF 溶解在 N,N -二甲基乙酰胺中制成聚合物溶液,将所制备的 PANI 粉末、石墨按质量比 80:20 超声分散于聚合物溶液中。将定量的聚合物溶液均匀滴加在玻碳工作电极上,自然晾干,制得 PANI/PSF 复合膜电极,将复合膜从玻碳电极上剥落,利用螺旋测微仪测量,其厚度为 0.06 ~ 0.08 mm。采用 CHI-660D 型电化学工作站(上海辰化仪器有限公司)在 0.5 mol/L 对甲苯磺酸水溶液中测试其循环伏安、恒电流充放电及交流阻抗特性,其中辅助电极为铂丝,参比电极为饱和甘汞电极。材料比电容 $C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m}$,式中, I 为放电电流, Δt 为放电时间, ΔV 为放电电压降, m 为电极活性物质聚苯胺的质量。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

用扫描电子显微镜对制备的 PANI、PSF 及 PANI/PSF 复合膜的表面形貌进行观察,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,PANI 主要以纳米薄片形式存在,周边呈不规则形状,局部有团聚现象。PSF 为多孔的网状结构,这种疏松多孔的聚砜基体不但可以防止聚苯胺纳米粒子团聚,提高比表面积,而且在一定程度上还可以提高复合膜的柔韧性。PANI/PSF 为多孔结构的复合材料,该材料做电极防止了聚苯胺从电极上脱落,使纳米颗粒状的聚苯胺均匀的分散开,这样有利于增加材料的空隙率,为电解质溶液中离子的运动提供顺畅的通道,为双电层的形成提供了较大的反应区,从而提高聚苯胺的利用率。

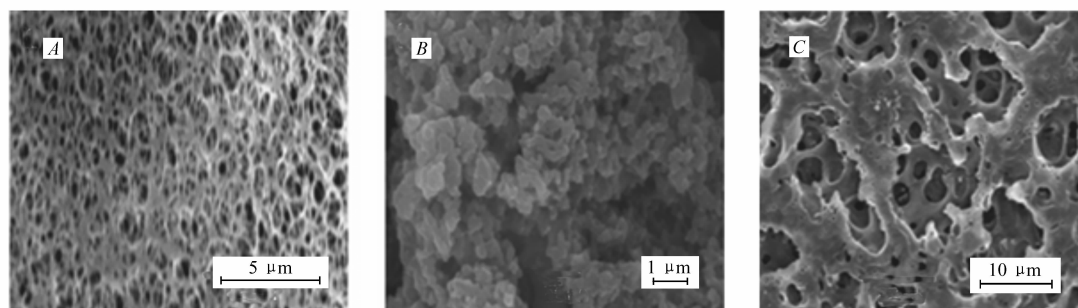


图 1 PSF(A)、PANI(B)和 PANI/PSF(C)的 SEM 图

Fig.1 SEM images of PSF(A), PANI(B) and PANI/PSF(C)

2.2 聚苯胺的结构分析

图 2 为 PANI 的红外光图谱。由图 2 可以看出,样品在 3434、1560、1406、1295、1224 和 1118 cm^{-1} 处有较强的吸收峰。其中 3434 cm^{-1} 处的特征峰属于 N—H 键的伸缩振动吸收;1560 cm^{-1} 处为醌环中的 C—C 伸缩振动;1406 cm^{-1} 处为苯环中 C—C 伸缩振动;1295 cm^{-1} 处为芳胺中 C—N 的伸缩振动;1224 cm^{-1} 处的特征峰被认为是质子结构中 C—N—C 的伸缩振动;1118 cm^{-1} 处为质子化过程引起的 C—H 平面内伸缩振动^[15]。这一结果表明,在实验过程中成功地制备出了 PANI。

同大多数无定形有机物一样,PANI 只在 2θ 角为 25° 处出现一个宽峰,显示其无定形的特性,如图 3 所示。这种无定形结构晶格能较小,有利于质子进出离子内部和快速嵌脱,使得 PANI 的利用率提高,从而产生较高的法拉第电容。

2.3 聚苯胺/聚砜复合材料的循环伏安特性

图 4 为 PANI/PSF 复合膜电极在 0.5 mol/L 对甲苯磺酸溶液中,扫描速率为 50 mV/s 第 11 ~ 13 圈

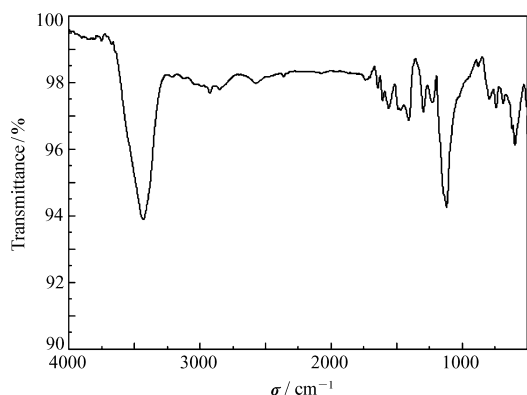


图2 PANI的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of PANI

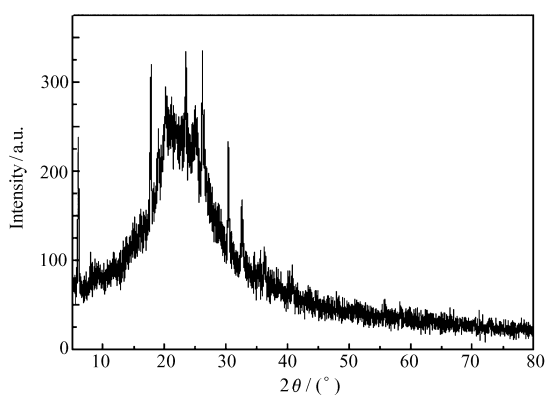


图3 PANI的XRD图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of PANI

的循环伏安曲线,扫描区间为0.2~1.1 V。从图4可以观察到,循环伏安曲线上出现了3对明显的氧化还原峰,这是由 PANI 不同的氧化还原态之间的相互转变而发生的氧化还原反应所引起的。曲线呈现出典型的矩形特征,并且具有良好的对称性和稳定性,表明 PANI/PSF 复合材料做电极有很好的充放电可逆性。

2.4 恒电流充放电特性

图5为 PANI/PSF 复合膜电极在 0.5 mol/L 对甲苯磺酸溶液中,电压范围为 0.4~0.98 V、电流密度为 0.5 A/g 时的恒电流充放电曲线。从图5可以看出,在恒电流下,电压随时间变化曲线具有明显的镜面对称特点,这说明制备的 PANI/PSF 复合材料具有良好的电化学可逆性和充放电循环性能,根据充放电曲线,由比电容公式计算得到该材料首次充放电循环的比电容为 497 F/g。同时,PANI/PSF 复合膜电极在进行 200 次恒流充放电后,电容稳定在 364 F/g,保持率为 73.2%,说明该材料具有较好的循环稳定性。PANI/PSF 复合膜电极比电容衰减主要是因为经过长时间充放电循环,聚苯胺降解损失,导致材料的活性降低,进而造成电极的比电容降低。

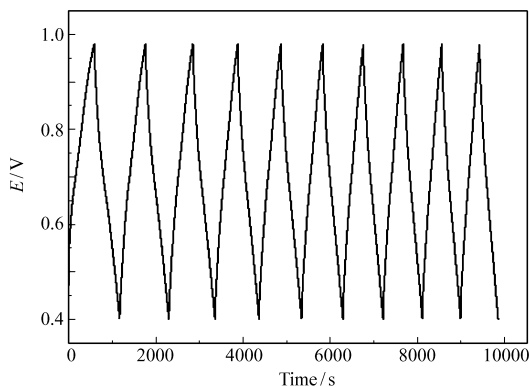


图5 PANI/PSF 复合膜的充放电曲线

Fig. 5 Charge-discharge curve of PANI/PSF composite film

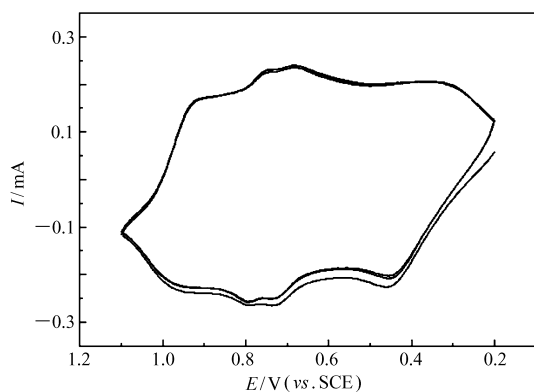


图4 PANI/PSF 复合膜在 0.5 mol/L 对甲苯磺酸溶液中的循环伏安曲线

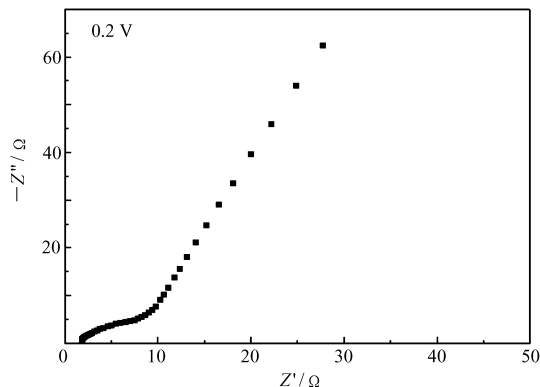
Fig. 4 Cyclic voltammograms of PANI/PSF film in 0.5 mol/L *p*-toluenesulfonic acid

图6 PANI/PSF 复合膜电极在 0.5 mol/L 对甲苯磺酸溶液中的交流阻抗图谱

Fig. 6 Impedance curve of PANI/PSF film in 0.5 mol/L *p*-toluenesulfonic acid

2.5 交流阻抗分析

图6为 PANI/PSF 复合膜电极在开路电位(0.2 V)下的交流阻抗图谱。从图6可以看出,Nyquist 曲线由高频区的半圆和低频区的斜线两部分组成。在高频区,电极复平面图表现为不规则的半圆,说明电极过程由电化学极化控制,半圆直径表示电荷传递电阻,电阻的大小反应了电极活性的高低。从中频区开始半圆逐渐变成一条直线,说明电极过程控制步骤发生变化,由电化学控制步骤转化成扩散控制步骤。在低频区,阻抗光谱图是一条接近 45°的直线,这是多孔电极阻抗曲线的典型特征。

3 结 论

采用化学氧化法制备盐酸掺杂 PANI,SEM 照片、XRD 测试显示 PANI 为无定形的纳米薄片结构,PSF 为多孔的网状结构。利用超声将聚苯胺分散在聚砒溶液中制得多孔结构的 PANI/PSF 复合材料。循环伏安曲线、恒电流充放电曲线显示该复合材料在 0.5 mol/L 对甲苯磺酸溶液中,具有较好的电化学可逆性和充放电循环性能。电流密度为 0.5 A/g 时,比电容为 497 F/g,且经过多次恒流充放电后,电容并没有明显的衰减现象,有望成为理想的电极材料。

参 考 文 献

- [1] TU Liangliang, JIA Chunyang. Conducting Polymers as Electrode Materials for Supercapacitors[J]. *Prog Chem*, 2010, **22**(8):1610-1618(in Chinese).
涂亮亮, 贾春阳. 导电聚合物超级电容器电极材料[J]. 化学进展, 2010, **22**(8):1610-1618.
- [2] XIE Lijing, JIN Xiaoqing, FU Guorui, *et al.* Preparation and Electrochemical Capacitance of α -Co(OH)₂ for Supercapacitors[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2010, **31**(2):353-356(in Chinese).
谢莉婧, 金小青, 付国瑞, 等. α -Co(OH)₂ 的制备及其超级电容特性[J]. 高等学校化学学报, 2010, **31**(2):353-356.
- [3] Sivakkumar S R, Kimw J, Choi J A, *et al.* Electrochemical Performance of Polyaniline Nanofibres and Polyaniline/multi-walled Carbon Nanotube Composite as an Electrode Material for Aqueous Redox Supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2007, **171**:1062-1068.
- [4] Zhang K, Zhang L L, Zhao X S, *et al.* Graphene/polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**:1392-1401.
- [5] Ming B S, Li J L, Kang F Y, *et al.* Microwave-hydrothermal Synthesis of Birnessite-type MnO₂ Nanospheres as Supercapacitor Electrode Materials[J]. *J Power Sources*, 2012, **198**:428-431.
- [6] Grgura B N, Ristic V, Gvozdenovic M M, *et al.* Polyaniline as Possible Anode Materials for the Lead Acid Batteries[J]. *J Power Sources*, 2008, **180**:635-640.
- [7] Dong B, He B L, Xu C L, *et al.* Preparation and Electrochemical Characterization of Polyaniline/multi-walled Carbon Nanotubes Composites for Supercapacitor[J]. *Mater Sci Eng*, 2007, **142**:172-176.
- [8] Zhang L L, Li S, Zhang J T, *et al.* Enhancement of Electrochemical Performance of Macroporous Carbon by Surface Coating of Polyaniline[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**:1195-1202.
- [9] ZHANG Hong, WANG Lijiu. Structure and Properties of Polyaniline/PP Conductive Fibers[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2008, **24**(8):132-135(in Chinese).
张鸿, 王立久. 聚苯胺/聚丙烯复合导电纤维的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, **24**(8):132-135.
- [10] Chen W C, Wen T C, Teng H S. Polyaniline-deposited Porous Carbon Electrode for Supercapacitor[J]. *Electrochim Acta*, 2003, **48**(6):641-649.
- [11] WU Juan, WU Xueyan, WEI Xiao, *et al.* Synthesis and Supercapacitance Performance of PANI/MCFs Materials[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2012, **33**(7):1540-1544(in Chinese).
吴娟, 吴雪艳, 魏霄, 等. 聚苯胺/介孔碳纳米线复合电极材料的制备和性能[J]. 高等学校化学学报, 2012, **33**(7):1540-1544.
- [12] Bian C Q, Yu A S, Wu H Q. Fibriform Polyaniline/nano-TiO₂ Composite as an Electrode Material for Aqueous Redox Supercapacitors[J]. *Electrochem Commun*, 2009, (11):266-269.
- [13] Hu Z G, Shang X L, Yang Y Y, *et al.* The Electrochemical Synthesis of Polyaniline/polysulfone Composite Films and Electrocatalytic Activity for Ascorbic Acid Oxidation[J]. *Electrochim Acta*, 2006, **51**:3351-3355.
- [14] Hu Z A, Ren L J, Feng X J, *et al.* Platinum-modified Polyaniline/polysulfone Composite Film Electrodes and Their Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation[J]. *Electrochem Commun*, 2007, **9**:97-102.
- [15] Zhang C S, Yang L. Preparation and Magnetic Properties of the Conductive Co_(1-x)Ni_xFe₂O₄/polyaniline Microsphere Composites[J]. *J Magn Magn Mater*, 2012, **324**:1469-1472.

Preparation of Polyaniline/Polysulfone Composite Material and Their Super-capacitive Performance

SHANG Xiuli^{a*}, SUO Longning^a, FENG Wencheng^a, WU Haixia^a, HU Zhongai^b

(^a*Department of Petrochemical Engineering, Lanzhou Petrochemical College of Vocational Technology, Lanzhou 730060, China;*

^b*Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China*)

Abstract Polyaniline doped with hydrochloric acid was prepared by chemical polymerization, and polyaniline/polysulfone composite film electrode was obtained by mixing the doped polyaniline with the polysulfone solution, and quantitatively adding the mixture to the glassy carbon electrode. The morphology and structure of polyaniline were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The electrochemical properties of supercapacitor were investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charging-discharging and electrochemical impedance spectroscopy. These results show that polyaniline/polysulfone composite with porous structure has good capacitance performance, and a specific capacitance of 497 F/g is obtained. The composite also exhibits lower inter resistance and good cycle stability.

Keywords polyaniline, polysulfone, composite film, supercapacitor