

2009-08-28

## Capacitor Property of PANI/MWCNT Electrode in Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution

Wen-bo CONG

Xiao-shu HE

---

### Recommended Citation

Wen-bo CONG, Xiao-shu HE. Capacitor Property of PANI/MWCNT Electrode in Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(3): 288-292.

DOI: 10.61558/2993-074X.1997

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss3/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2009)03-0288-05

## PANI/MWCNT 电极在硫酸锂溶液中电容性能

丛文博\*, 贺晓书

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 化学氧化法制备聚苯胺/多壁碳纳米管复合材料 (PANI/MWCNT), 扫描电镜 (SEM)、XRD 及 IR 表征样品结构及形貌, 电化学方法测定复合电极循环伏安曲线、恒流充放电曲线及电极交流阻抗, 结果表明, PANI/MWCNT 电极在 1 mol/L 的  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  溶液中具有较好电容性能, 在电流密度为  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 比电容为  $412 \text{ F/g}$  PANI/MWCNT 电极较 PANI 电极有更好的大电流放电能力,  $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下复合电极的比电容仍达  $318 \text{ F/g}$  为  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时该电极比电容的 77.2%, 而 PANI 电极的比电容仅为其  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时的 56.2%. 交流阻抗证明碳纳米管降低复合电极的电阻, 显著提高大电流放电能力.

**关键词:** 电化学电容器; 聚苯胺/多壁碳纳米管复合材料; 电容性能

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

聚苯胺材料价廉易得, 制备方法简便, 环境友好, 化学稳定性好, 电化学性能优异, 被视为最有应用前景的电化学电容器材料之一. 碳纳米管<sup>[1]</sup>比表面积大、导电性好, 如于聚苯胺中掺入碳纳米管即能改善其导电性和力学性能, 目前聚苯胺/碳纳米管复合材料已成为电化学电容器电极材料的研究热点之一<sup>[2-4]</sup>. 聚苯胺有优良的质子酸掺杂特性, 其复合材料的电容性能研究基本上使用以硫酸为代表的酸性电解液. 但酸性电解液腐蚀性强, 不利于电容器的生产、储存和使用. 若采用中性电解液就能克服上述缺点. 然而有关聚苯胺及其复合材料在中性电解液中的研究<sup>[4-7]</sup>至今鲜见, 对此本文采用化学氧化法制备了聚苯胺 (PANI) 和聚苯胺/多壁碳纳米管复合材料 (PANI/MWCNT), 研究该材料在 1 mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  水溶液中的电极电容性能.

## 1 实验

### 1.1 仪器及试剂

扫描电子显微镜 (JSM-6480A, 日本 JEOL 公司), X 射线衍射仪 (Y500 型, 丹东), 红外光谱仪 (Nicolet 美国), 电化学工作站 (CHI760b 上海辰华).

多壁碳纳米管 (中国科学院成都有机化学有

限公司), 苯胺、过硫酸铵、盐酸、硫酸锂等, 以上试剂均为分析纯.

### 1.2 聚苯胺及复合材料制备

将等物质的量的苯胺 (4.66 g) 和过硫酸铵 (11.41 g) 分别溶于 1 mol/L 盐酸. 将 0.52 g 碳纳米管和苯胺盐酸溶液盛入三口烧瓶, 搅拌通氮 2 h, 均匀分散并除去溶解氧. 然后冰水浴中 (温度  $0 \sim 1^\circ\text{C}$ ) 缓慢滴加过硫酸铵溶液 (滴速 20 滴/min), 反应同时发生. 滴加完毕后继续搅拌 (6 h), 静置 (过夜), 抽滤, 用稀盐酸, 丙酮反复洗涤, 除去未反应的有机物和低聚物, 再用蒸馏水洗至滤液中性 ( $\text{pH} = 7$ ), 真空干燥 ( $65^\circ\text{C}$ ) 至恒量, 研磨, 得墨绿色的聚苯胺/多壁碳纳米管复合材料. 另按上述方法制备聚苯胺, 但不加入多壁碳纳米管.

PANI/MWCNT 中 PANI 质量分数计算<sup>[8]</sup>:

$$S = (m_1 - m_2) / m_1 \quad (1)$$

式中,  $m_1$  为活性物质的总质量,  $m_2$  为多壁碳纳米管的质量. 据此算得上述复合材料 PANI 的质量分数为 89.6%.

### 1.3 电极

按 85:15 比 (by mass) 的活性物质和乙炔黑加入乙醇溶液, 搅拌 0.5 h 滴加聚四氟乙烯 (PTFE)

乳液 (占电极质量 5%), 水浴搅拌 (80℃, 1 h), 然后压成膜, 再把它压在 (10 MPa) 不锈钢集流网制成电极 (面积 1 cm×1 cm).

1.4 电化学测试

以 PANI/MW CNT 电极作工作电极, Ag/AgCl (饱和氯化钾溶液) 为参比电极, Pt 片为辅助电极, 电解液 1 mol/L Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 组成三电极体系.

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜

图 1 是多壁碳纳米管 (a) 及聚苯胺 / 多壁碳纳米管 (b) 的 SEM 照片.

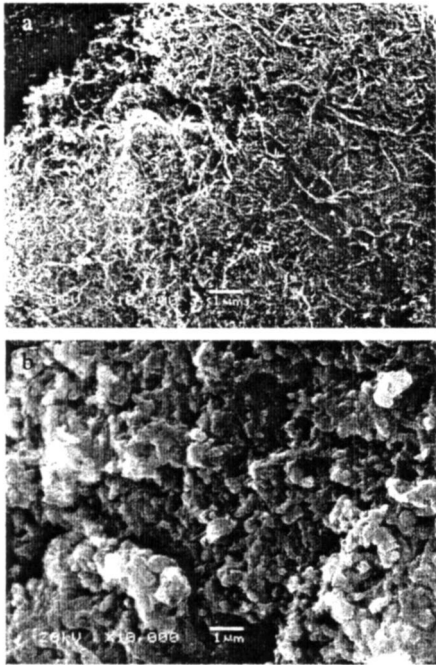


图 1 MW CNT (a) 和 PANI/MW CNT 复合材料 (b) 的 SEM 照片

Fig 1 SEM images of the MW CNT (a) and PANI/MW CNT composites (b)

由图可见, 多壁碳纳米管 (a) 呈三维网状结构, 直径大概为 30~50 nm, 长度大于 20 μm, 有很大的长径比; 聚苯胺 / 多壁碳纳米管 (b) 网状结构的外表面上则较为均匀地包覆了一层聚苯胺, 其厚度应在数十 nm 左右, 且略有局部团聚.

2.2 XRD 衍射光谱

图 2 是聚苯胺、多壁碳纳米管及聚苯胺 / 多壁碳纳米管复合材料的 X 射线衍射谱图. 碳纳米管的谱线在 26.3° 和 44.3° 处分别出现六方石墨结构 (002), (100) 两个晶面的特征衍射峰. 而聚苯胺于

25.0° 处显示较宽, 较弱的衍射峰, 表明它是结晶不完整的无定形材料. 聚苯胺 / 碳纳米管复合材料的谱线也显示出碳纳米管及聚苯胺相对应的特征衍射峰.

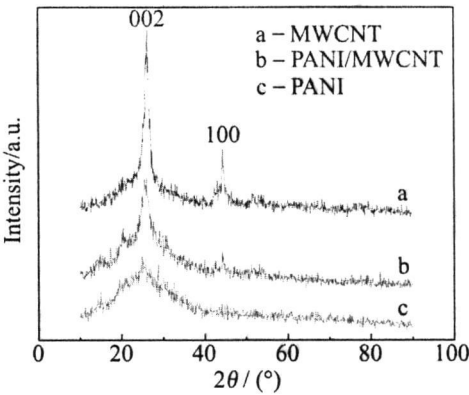


图 2 MW CNT、PANI 和 PANI/MW CNT 样品的 XRD 衍射谱图

Fig 2 XRD patterns of the MW CNT, PANI and PANI/MW CNT composites

2.3 红外光谱

图 3 为 PANI 和 PANI/MW CNT 复合材料的红外光谱图. 图中 3450, 1600, 1500, 1300, 1120, 800 cm<sup>-1</sup> 即为 PANI 的特征吸收峰. PANI/MW CNT 复合材料的谱线照样出现纯 PANI 的这些特征吸收峰, 上述 1500 cm<sup>-1</sup> 和 1600 cm<sup>-1</sup> 的峰是 PANI 的苯式结构及醌式结构的振动峰, 位于 1300 cm<sup>-1</sup> 处的峰是 C—N 伸缩振动、C—H 弯曲震动和苯环变形引起的吸收峰, 而 1120 cm<sup>-1</sup> 的则是 PANI 电子的离域效应峰.

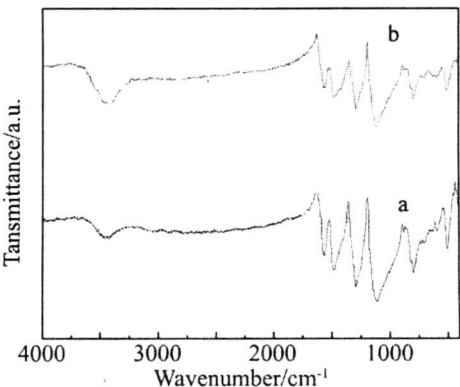


图 3 PANI (a) 和 PANI/MW CNT 复合材料 (b) 的红外光谱

Fig 3 IR spectra of the PANI (a) and PANI/MW CNT composites (b)

## 2.4 循环伏安曲线

图 4 为 PANI 电极和 PANI/MWCNT 电极在 1 mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线, 扫描速率 5 mV/s 扫描范围 0~0.7 V. 如图在整个扫描电位区内, 两种电极都没有出现明显的氧化还原峰, 但伏安曲线具有良好的矩形特征, 其上部与下部的面积接近, 并且于两端的截止电位附近电流响应都很快, 说明在 1 mol/L 硫酸锂溶液中, 两种电极材料均具有较高的充放电效率以及较为理想的电容性质.

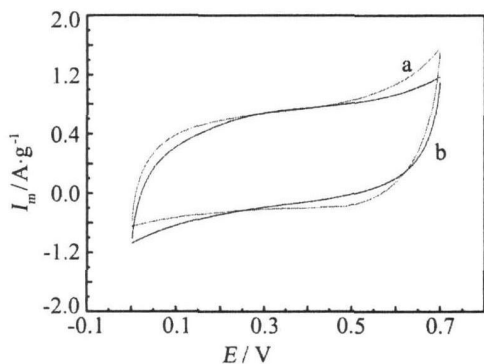


图 4 PANI (a) 与 PANI/MWCNT (b) 在 1 mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线

Fig 4 Voltammograms of the PANI (a) and PANI/MWCNT (b) electrodes in 1 mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  solution scan rate: 5 mV/s

图 5 示出 PANI/MWCNT 电极在 1 mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线. 由图可见, 伏安曲线呈现较好的矩形特征和对称性, 且不因扫速增加而改变曲线方形特征, 说明 PANI/MWCNT 电极的电容性能良好.

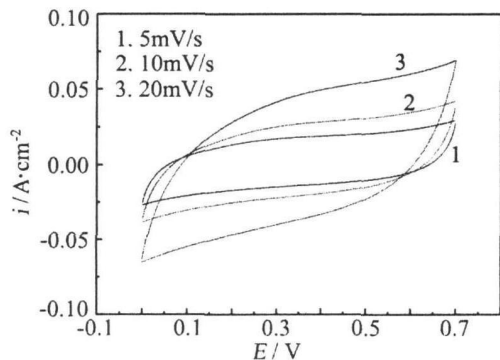


图 5 PANI/MWCNT 电极在 1 mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig 5 Voltammograms of the PANI/MWCNT electrode in 1 mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  solution at different scan rate

## 2.5 恒流充放电测试

PANI 电极和 PANI/MWCNT 电极恒流充放电曲线如图 6 所示. 由图可见, 在充电和放电的初期  $E \sim t$  曲线均略偏离直线, 这与聚苯胺的法拉第赝电容性质相一致.

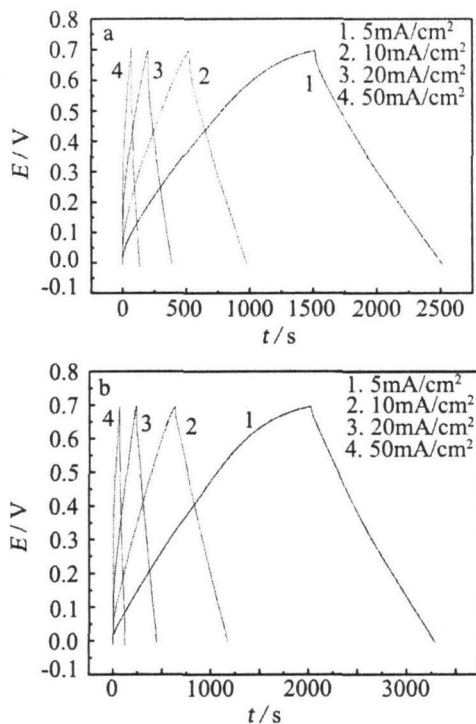


图 6 PANI (a) 与 PANI/MWCNT (b) 电极充放电曲线  
电解液: 1 mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$

Fig 6 Charge-discharge curves of the PANI (a) and PANI/MWCNT composites (b) electrodes  
electrolyte: 1 mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$

按下式计算电极比电容 ( $C_s$ , 单位  $\text{F/g}$ ):

$$C_s = \frac{I \Delta t}{m \Delta E} \quad (2)$$

式中,  $I$  放电电流 (A),  $\Delta t$   $\Delta E$  分别为放电过程中的时间差和电位差 (s, V),  $m$ : 活性物质的质量 (g).

结论为: 在电流密度为  $5 \text{ mA/cm}^2$  下, PANI 电极的比电容达  $454 \text{ F/g}$  而 PANI/MWCNT 电极的比电容为  $412 \text{ F/g}$  两电极均具有较高的比电容, 比电容随放电电流增大有所减小, 这是由于在大电流密度下, 没有充分的时间完成聚苯胺的反应, 导致活性物质利用率下降.

图 7 示出 PANI, PANI/MWCNT 电极比电容随放电电流之变化曲线. 如图, 随着电流增加, PANI

电极的比电容较 PANI/MWCNT 的衰减快. 当电流大于  $20\text{ mA}/\text{cm}^2$  后, 后者的比电容值就超过了前者, 而在  $50\text{ mA}/\text{cm}^2$  下, PANI/MWCNT 电极的比电容为  $318\text{ F/g}$  是  $5\text{ mA}/\text{cm}^2$  时的  $77.2\%$ , 而 PANI 电极的比电容仅为  $255\text{ F/g}$  为  $5\text{ mA}/\text{cm}^2$  时的  $56.2\%$ . 这可能是由于 PANI 的阻抗较大导致大电流下 PANI 的比电容快速衰减, 而多壁碳纳米管具有良好的导电性, 可以减小 PANI 的阻抗, 从而大大提高了复合电极的大电流放电能力.

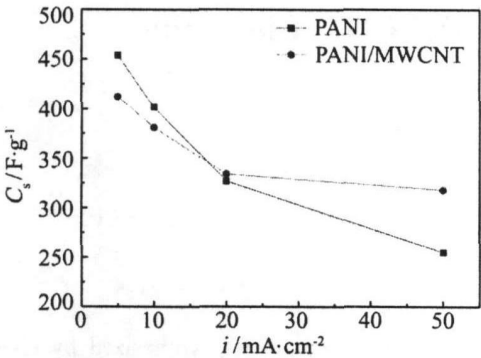


图 7 PANI 与 PANI/MWCNT 电极随电容随放电电流变化曲线  
电解液:  $1\text{ mol/L Li}_2\text{SO}_4$

Fig 7 Variation of the specific capacitance with discharge current density for the PANI and PANI/MWCNT electrodes (electrolyte:  $1\text{ mol/L Li}_2\text{SO}_4$ )

2.6 交流阻抗

图 8 是 PANI 电极和 PANI/MWCNT 电极的

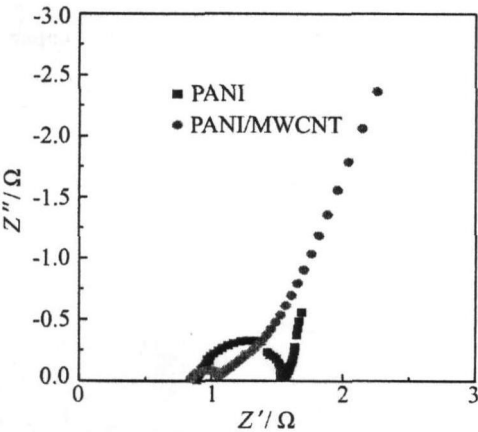


图 8 PANI 电极和 PANI/MWCNT 电极的 Nyquist 图谱  
恒电位  $0.35\text{ V}$ , 频率范围:  $10\text{ mHz} \sim 100\text{ kHz}$

Fig 8 Nyquist curves of the PANI and PANI/MWCNT electrodes  
constant potential  $0.35\text{ V}$ , frequency scope:  $10\text{ mHz} \sim 100\text{ kHz}$

Nyquist 曲线, 频率范围  $10\text{ mHz} \sim 100\text{ kHz}$  振幅  $5\text{ mV}$ , 恒定电位  $0.35\text{ V}$ . 如图, 电极阻抗由高频区的半圆和低频区的直线组成, 其高频端与实轴的交点表征电解液电阻 ( $R_s$ ), 而高频段的半圆部分则体现电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ), 此处即聚苯胺链结构内部电荷转移的阻力<sup>[9]</sup>. 据图, PANI/MWCNT 电极的  $R_{ct}$  远小于 PANI 电极的, 表明碳纳米管的加入增强了复合材料的导电性, 降低阻抗, 中频区的直线相角约为  $45^\circ$ , 对应于 Warburg 扩散阻抗<sup>[10]</sup>, 此处为硫酸根离子进出复合物电极的扩散阻力.

3 结 论

PANI/MWCNT 电极材料在  $1\text{ mol/L}$  的  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  溶液中具有较高的比电容, 电流密度为  $5\text{ mA}/\text{cm}^2$  时, PANI/MWCNT 电极比电容达到  $412\text{ F/g}$  与 PANI 电极相比, 前者的比电容随着放电电流增加下降较慢,  $50\text{ mA}/\text{cm}^2$  下, 其比电容为  $318\text{ F/g}$  是  $5\text{ mA}/\text{cm}^2$  时的  $77.2\%$ , 而 PANI 电极的比电容仅为  $255\text{ F/g}$  为  $5\text{ mA}/\text{cm}^2$  时的  $56.2\%$ . 多壁碳纳米管降低复合电极的电阻, 提高了该电极大电流放电能力.

参考文献 (References):

[1] Ma Renzhi(马仁志), Wei Binqing(魏秉庆), Xu Cailu(徐才录), et al Supercapacitor based on carbon nanotubes [J]. Science in China (Series E), 2000, 30 (2): 112-116.

[2] Sivakkumar S R, Wan Ju K in. Electrochemical performance of polyaniline nanofibers and polyaniline/multiwalled carbon nanotube composites as an electrode material for aqueous redox supercapacitors [J]. Journal of Power Sources 2007, (171): 1062-1068.

[3] Vinay Gupta, Norio Miura Influence of the microstructure on the supercapacitive behavior of polyaniline/single-wall carbon nanotube composites [J]. Electrochemical Acta 2006, (157): 616-620.

[4] Dong Bin, He Ben-Lin Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multiwalled carbon nanotubes composites for supercapacitor [J]. Materials Science and Engineering 2007, (142): 172-176.

[5] Hu Chi-Chang, Lin Jeng-Yan Effects of the loading and polymerization temperature on capacitive performance of polyaniline in  $\text{NaNO}_3$  [J]. Electrochemical Acta 2002 (47): 4055-4067.

[6] Zhou Zhangua, Cai Naicai Capacitive of characteris-

tics of manganese oxides and polyaniline composite thin film deposited on porous carbon [J]. *Electrochemical Acta* 2005, (94): 371-375.

- [7] Zhang Xiong, Ji Liyan. Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor [J]. *Journal of Power Sources* 2007, (173): 1017-1023.
- [8] Yang Hongsheng(杨红生), Zhou Xiao(周啸), Zhang Qingwu(张庆武). Studies on preparation and proper-

ties of polyaniline/fractionized carbon nanotube composites [J]. *Acta Polymerica Sinica* 2004, (5): 266-269.

- [9] Park J.H., Park O.O. Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes [J]. *Journal of Power Sources* 2002(111): 185-190.
- [10] Cao Chunan(曹楚南), Zhang Jianqing(张鉴清). An introduction to electrochemical impedance spectroscopy [M]. Beijing: Science Press 2002.

## Capacitor Property of PANI/MWCNT Electrode in $\text{Li}_2\text{SO}_4$ Solution

CONG Wen-bo\*, HE Xiao-shu

(College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University,  
Harbin 150001, China)

**Abstract:** Polyaniline/multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNT) composites synthesized by chemical oxidation method were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and IR techniques. In 1mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  neutral solution, the electrochemical performance of the composites electrode was investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge tests and ac impedance spectroscopy. The results showed that the composites electrode performed well in 1mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  solution, the specific capacitance reached 412F/g at 5 mA/cm<sup>2</sup>. The composites electrode possessed better capability of high current than that of PANI electrode, the specific capacitance kept at 318 F/g at 50mA/cm<sup>2</sup> and was 77.2% of that at 5 mA/cm<sup>2</sup>, but the specific capacitance of PANI at 50 mA/cm<sup>2</sup> was only 56.2% of that at 5 mA/cm<sup>2</sup>. The addition of multiwalled carbon nanotubes could decrease the resistance of composites electrode, leading to remarkably improve the capability of high current discharge.

**Key words:** electrochemical capacitor; polyaniline/multiwalled carbon nanotubes composites; capacitance performance