

2017-02-28

Electrochemical Synthesis of Porous Polyaniline Electrodes Using HKUST-1 as a Template and their Electrochemical Supercapacitor Property

Qiong LUAN

Chun-feng XUE

Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;
cfxue@fudan.edu.cn

Hong-ye ZHU

Fu-juan YANG

Xu-li MA

Xiao-gang HAO

Recommended Citation

Qiong LUAN, Chun-feng XUE, Hong-ye ZHU, Fu-juan YANG, Xu-li MA, Xiao-gang HAO. Electrochemical Synthesis of Porous Polyaniline Electrodes Using HKUST-1 as a Template and their Electrochemical Supercapacitor Property[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(1): 13-20.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160201

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss1/3>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160201

Artical ID:1006-3471(2017)01-0013-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(1): 13-20

Http://electrochem.xmu.edu.cn

以金属有机骨架材料 HKUST-1 为模板制备 多孔聚苯胺电极及其超级电容器性能研究

栾琼, 薛春峰*, 祝红叶, 杨复娟, 马旭莉*, 郝晓刚*

(太原理工大学化学工程系, 山西 太原 030024)

摘要: 以涂敷在碳布基体上的金属有机骨架多孔材料 HKUST-1 为硬模板, 使用单极脉冲法沉积聚苯胺制备了具有电活性的多孔复合电极 Micro-PANI/CC, 同时以空白碳布 (Carbon Cloth, CC) 为基体制备了聚苯胺电极 PANI/CC, 并研究、比较了它们的电化学电容器性能. 使用 XRD、SEM 分析了所得电极的结构, 结果显示电极 Micro-PANI/CC 表面具有大量的纳米孔状结构. 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸为电解液的体系中测试了循环伏安、恒电流充放电、阻抗以及稳定性等特性, 在扫速为 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 的比电容分别为 $895.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $547.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在其它测试条件相同的情况下, 前者的比电容保持在后者的 1.64 倍以上, 且具有更好的倍率特性、更低的电阻和较好的稳定性等特点, 说明这种以 HKUST-1 为模板形成的多孔聚苯胺更适于超级电容器电极材料.

关键词: 超级电容器; HKUST-1; 多孔; 聚苯胺; 单极脉冲法

中图分类号: O646

文献标识码: A

超级电容器是一种介于电池和传统电容器之间的新型绿色储能装置, 因其具有循环寿命长、充放电速度快、对环境无污染等优点受到广泛关注, 新型优质的电容器电极材料是进一步发挥这些优异性能的关键^[1]. 聚苯胺(PANI)是导电聚合物的一种, 因其易聚合、良好的环境稳定性和优良的电化学性能被广泛用做电极材料. 目前, 合成聚苯胺的主要方法包括化学氧化法、电化学法、界面聚合法等^[2-5], 所得聚苯胺的孔隙率较低, 这不利于电解质的扩散, 难以充分发挥其电化学性能. 因而, 制备一种兼具较高孔隙率和高导电性的聚苯胺电极材料有望获得性能更加优异的超级电容器.

金属有机骨架(Metal-Organic Framework, MOF)是一类由过渡金属离子和含氧或者含氮的有机配体链接形成的骨架网状结构材料^[6], 因比表面积高、孔道可调等优点被广泛应用于气体存储、离子交换以及催化等领域^[7-9], 但其较差的导电性限制了电化学领域的应用. 近年来, 人们发现将 MOF 与导电材料复合^[10-11]或对 MOF 金属中心离子进行掺杂^[12-13]等可以改善其导电性, 从而可以应用到锂离子

电池^[14-15]和超级电容器^[16-17]等领域. 2015 年, Wang 等^[10]将 MOF 材料 ZIF-67 涂敷到碳布上并用循环伏安法沉积聚苯胺制备了复合电极 PANI-ZIF-67-CC, 在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速下, 测得其比电容为 $2146 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 并组装成柔性固态对称电容器进行测试, 在 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 测得其比电容为 $35 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$. 2014 年, Yang 等^[18]合成了层状 Zn 掺杂的 Ni-MOFs 并用做超级电容器电极, 电流密度为 $0.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时其比电容为 $1620 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 这些结果均突显了 MOF 材料在电化学储能方面的应用潜力. MOF 材料之一的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 又被称为 HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology-1), 是以铜离子为配位中心和 1,3,5-均苯三甲酸为有机配体的微孔晶体材料, 其孔隙发达、孔径均一而且容易合成, 更重要的是能溶于强酸便于去除, 非常适宜用做制备多孔高分子材料的模板^[9]. 本文着重以 HKUST-1 为模板, 将其预先修饰在碳布上作为基体, 采用单极脉冲法沉积聚苯胺形成了多孔聚苯胺与碳布 (Micro-PANI/CC) 复合电极, 同时在空白碳布上沉积聚苯胺制备了

收稿日期: 2016-02-01, 修订日期: 2016-03-12 * 通讯作者, Tel: (86-351)6018554, E-mail: cfxue@fudan.edu.cn, maxuli@tyut.edu.cn, xghao@tyut.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21476156) 及山西省自然科学基金项目 (No. 2014011012-05) 资助

PANI/CC 复合电极, 并研究和比较了它们在酸性电解质中的超级电容器性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%, 天津科密欧化学试剂有限公司); 1,3,5-均苯三甲酸(H_3BTC , 99%, 玛雅试剂公司); 苯胺 (ANI, 99.5%); 硫酸(H_2SO_4 , 95 ~ 98%); 无水乙醇(EtOH , 99.7%), 聚偏 1,1-二氟乙烯(PVDF). 所用试剂均为分析纯, 采用超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制溶液. 碳布购于上海河森电器有限公司, 规格为 HCP331N.

使用 X-射线衍射仪(岛津 -6000, 日本)对材料进行物相分析, 采用 Cu 靶 K_α , 线扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$, 扫速 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 使用扫描电镜(JSM-6700F, 日本)表征材料形貌.

使用由 EC-Lab 软件控制的多通道 Princeton VMP2 电化学工作站进行电化学测试. 三电极测试时以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 以铂片为对电极, 以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 为电解液. 使用赛多利斯 CPA2250 型电子天平测量电极的质量变化.

1.2 电极的制备

采用 Williams 等^[20]报道的方法制备 HKUST-1. 首先将 $0.7248 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 12 mL 超纯水, 同时将 $0.4242 \text{ g H}_3\text{BTC}$ 溶于 12 mL EtOH , 接着将上述两种溶液混合并搅拌 0.5 h , 随后将混合液密封进高压反应釜中, 加热至 120°C 保持 12 h , 然后冷却至室温并用 EtOH 清洗, 在空气中常温干燥后得蓝色产物.

将乙炔黑(导电剂)、PVDF(粘结剂)、制备的 HKUST-1 以质量比 7:2:1 分散在 N,N-二甲基甲酰胺中搅拌 6 h 得到分散均匀的浆料, 然后把浆料均匀涂敷在碳布上作为工作电极基体, 同时以空白碳布做为对照基体, 在碳布背面粘上 PVC 电气胶带使它们的单侧有效面积均为 $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$, 分别以 HKUST-1/CC 和 CC 表示. 采用单极脉冲法^[5,21]在新配制的含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ANI 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中将聚苯胺沉积在前述 HKUST-1/CC 和 CC 的基体上. 每次脉冲过程为首先在 0.4 s 的时间内在工作电极上施加 0.85 V 的电压, 此短时间为开时间, 随后 0.8 s 的时间内无电压为关时间, 通过控制截断时间内电流为零来实现单极脉冲电化学聚合沉积. 沉积完全后用蒸馏水冲洗, 并通过循环伏安法在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中处理, 所得电极分

别记为 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC. 通过称量沉积聚苯胺前后碳布的质量差来确定所沉积聚苯胺的质量.

2 结果与分析

2.1 结构分析

HKUST-1 材料的 XRD 谱图如图 1 曲线 a 所示. 每个特征峰的位置及其所对应晶面均与已知文献的结果一致^[22], 说明所得的目标产物确为 HKUST-1. 如曲线 b 所示, 经 HKUST-1 修饰碳布后形成的 HKUST-1/CC 基体呈现出 HKUST-1 粉末与碳布相互叠加的衍射峰, 而且大部分衍射峰位置与曲线 a 所示重合, 表明已将 HKUST-1 修饰到碳布上, 但强度明显变弱, 暗示含量较小但保持原有物相. 在 30° 左右出现两个衍射峰可能由粘在碳布背面的 PVC 电气胶带产生. 而采用单极脉冲法在 HKUST-1/CC 基体上电沉积一层 PANI 得到复合材料 PANI/HKUST-1/CC, 由曲线 c 可见与 HKUST-1 相对应的衍射峰强度进一步减弱甚至部分消失, 这说明 HKUST-1 逐渐被 PANI 沉积层包裹. 曲线 d 中 PANI/HKUST-1/CC 在硫酸中处理后所得样品 Micro-PANI/CC 的图谱中只显示碳布和 PANI 相互叠加的衍射峰, 说明样品 PANI/HKUST-1/CC 中的 HKUST-1 已溶解于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸, 形成了多孔电极 Micro-PANI/CC. 与电极 PANI/CC 的谱图(曲线 e)相一致, 说明模板 HKUST-1 已被

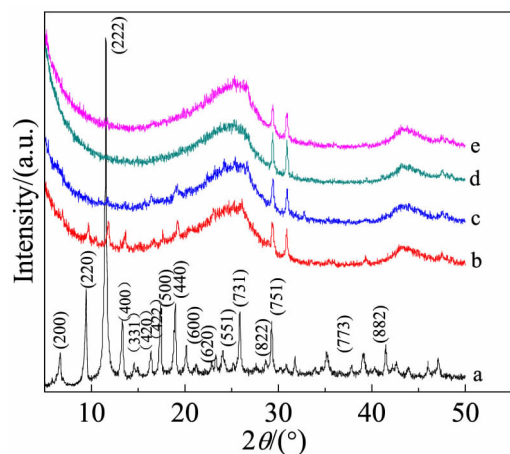


图 1 各样品的 XRD 谱图

a. HKUST-1; b. HKUST-1/CC; c. PANI/HKUST-1/CC; d. Micro-PANI/CC; e. PANI/CC

Fig. 1 XRD patterns of samples

a. HKUST-1; b. HKUST-1/CC; c. PANI/HKUST-1/CC; d. Micro-PANI/CC; e. PANI/CC

完全除去,最终得到富含微孔的 Micro-PANI 保留在碳布上,构成复合电极。

如图 2A 所示,未经研磨的样品 HKUST-1 是表面规整、尺寸约为 $20\ \mu\text{m}$ 的多面晶体。图 2B 为借助粘结剂 PVDF 将 HKUST-1 颗粒修饰在碳布后形成的基体 HKUST-1/CC,其表面被许多小颗粒覆盖,粗糙的表面便于沉积更多的聚苯胺。利用单极脉冲法把 ANI 沉积到碳布纤维上形成一层致密的聚苯胺膜,构成电极 PANI/CC,如图 2C 所示。除纤维本身之间的缝隙,并没有明显的孔结构。把 ANI 聚合沉积在基体 HKUST-1/CC 上,并在硫酸中脱除模板 HKUST-1 后形成 Micro-PANI/CC,如图 2E 所示,表现出众多微米尺度的孔穴,明显不同于图 2C 中所呈现的聚苯胺膜。从更高放大倍数

的图 2F 中可以看出, Micro-PANI/CC 表面还呈现直径约为 $50\ \text{nm}$ 的孔状结构。而在同样的放大倍数条件下,可以看出电极 PANI/CC 表面由若干纳米短棒的块状颗粒构成,无明显孔结构(图 2D)。这些结果表明,在开时间内施加 $0.85\ \text{V}$ 的电压时,许多纳米球状聚苯胺颗粒在基体 HKUST-1/CC 上沉积形成了表面结构。沉积完全后通过循环伏安法在 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中脱除 HKUST-1,得到复合多孔电极 Micro-PANI/CC。图 2G、H 分别为基体 HKUST-1/CC 与电极 Micro-PANI/CC 的 EDS 图,表明基体 HKUST-1/CC 中含有一定量的铜元素,再次印证了 HKUST-1 的有效涂敷。通过对比,可以发现电极 Micro-PANI/CC 并不存在 Cu 元素,暗示模板 HKUST-1 已经完全溶解在硫酸中,与前述

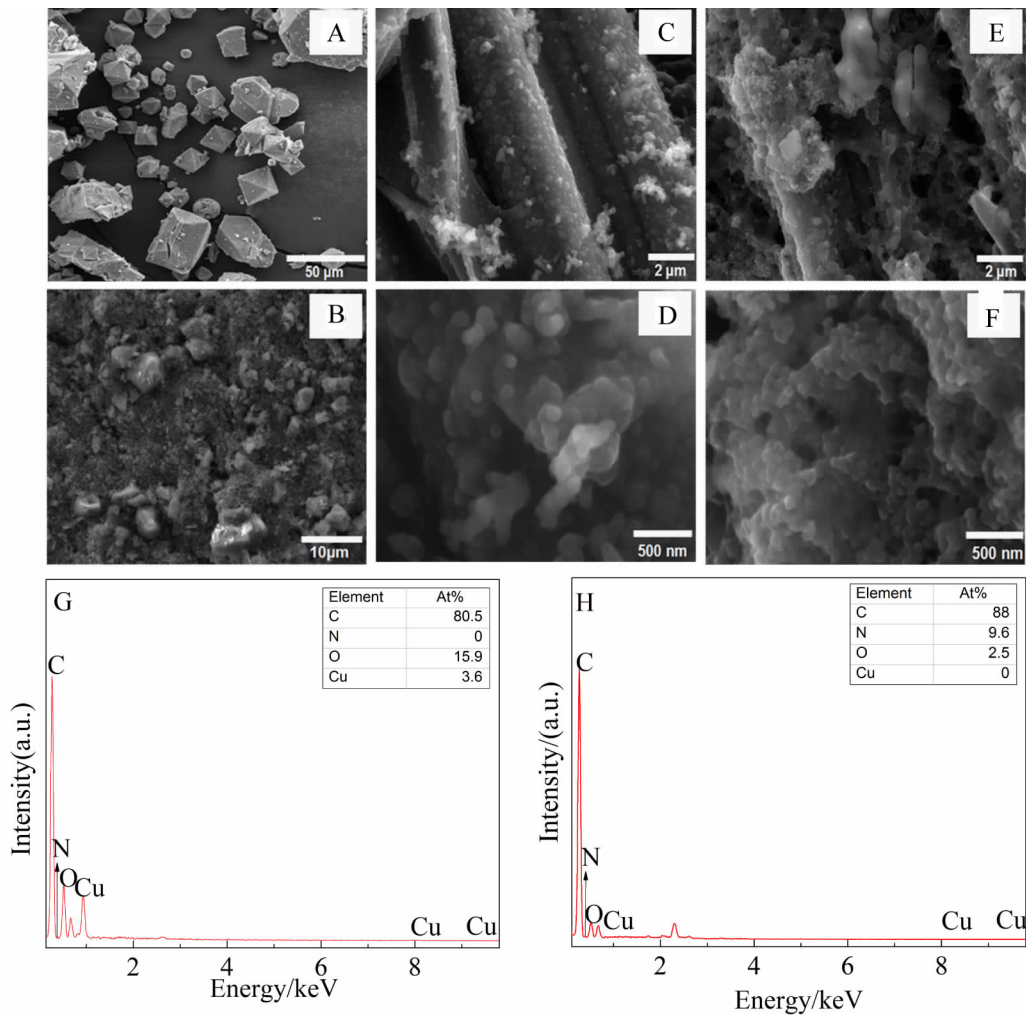


图 2 样品 HKUST-1(A)、HKUST-1/CC(B)、PANI/CC(C、D)和 Micro-PANI/CC(E、F)的扫描电镜照片;(G、H) HKUST-1/CC 和 Micro-PANI/CC 的能量色散谱(EDS)

Fig. 2 SEM images of HKUST-1 (A), HKUST-1/CC (B), PANI/CC (C, D), Micro-PANI/CC (E, F) and energy dispersive spectra of HKUST-1/CC (G) and Micro-PANI/CC (H)

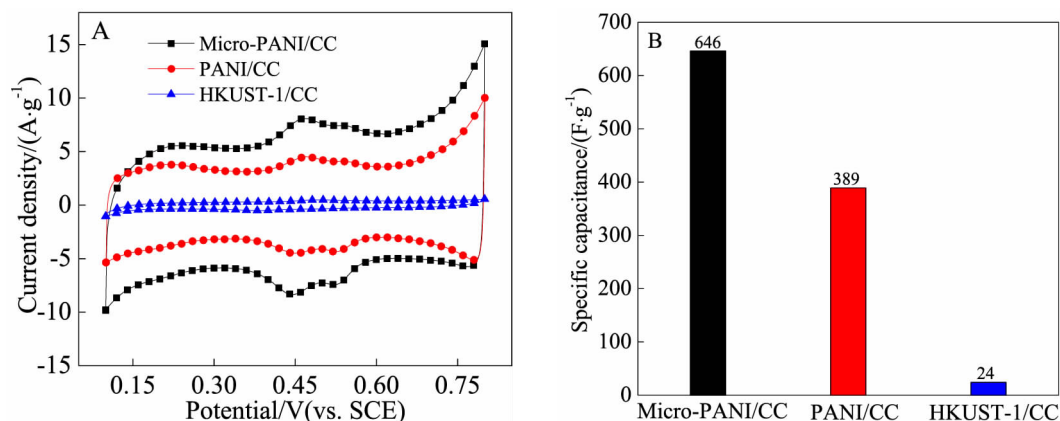


图 3 基体 HKUST-1/CC、电极 PANI/CC 和 Micro-PANI/CC 的循环伏安曲线(A),扫速为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 以及相应比电容值(B)
Fig. 3 CV curves at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (A) and specific capacitance (B) of HKUST-1/CC, PANI/CC and Micro-PANI/CC

由 XRD 得出的结论一致。

2.2 性能测试

在扫速为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,基体 HKUST-1/CC、电极 PANI/CC 和 Micro-PANI/CC 的循环伏安曲线如图 3A 所示。基体 HKUST-1/CC 表现出的电流密度最小,暗示其离子交换最小,主要是其导电性欠佳所致;电极 PANI/CC 和 Micro-PANI/CC 均分别在 $0.46/0.45 \text{ V}$ 和 $0.54/0.53 \text{ V}$ 出现两对氧化还原峰,分别对应聚苯胺的掺杂和去掺杂反应,表明两者都是通过可逆的氧化还原反应产生赝电容。电极 Micro-PANI/CC 对应的电流密度最大,暗示其离子交换量最大,主要归功于多孔结构所带来的高比表面便于更多的氢离子参与反应。由循环伏安曲线计算出它们的比电容如图 3B 所示,电极 Micro-PANI/CC 的比电容是 $646 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,是电极 PANI/CC 比电容的 1.66 倍,说明由 HKUST-1 为模板制备的多孔电极 Micro-PANI/CC 具有更高的比电容,这是因为电极 Micro-PANI/CC 表面的多孔结构有利于法拉第反应的进行。而 HKUST-1 因其较差的导电性和在强酸溶液中易溶解的特性,基体 HKUST-1/CC 的比电容只有 $24 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,表明纯粹的 HKUST-1 并不适合在酸性体系中做电容器材料。

由图 4A 可见,当扫速从 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 逐渐增加到高扫速 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,电极 Micro-PANI/CC 的循环伏安曲线基本保持原有形状,说明电极中聚苯胺的多孔结构便于 H^+ 发生快速掺杂和去掺杂反应,从而表现出优异的倍率特性。其在 $0.46/0.45 \text{ V}$ 和 $0.54/0.53 \text{ V}$ 出现两对氧化还原峰,而且峰位置

随着扫速不断增加并没有发生明显变化,暗示离子在电极内部的传递阻力很小。图 4B 显示电极的电流密度峰值随扫速均呈现线性变化趋势,说明聚苯胺氧化是受吸附控制的过程。显然,电极 Micro-PANI/CC 在线性关系中表现出更大的斜率,表明在同样的扫速下,产生的峰电流更大,这可归因于聚苯胺层的多孔结构。在不同扫速下,电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 对应的比电容随扫速的变化趋势如图 4C 所示,扫速为 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,两个电极的比电容分别为 $895.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $547.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,二者比值约为 1.64;当扫速增大为 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,两个电极的比电容分别减小为 $560.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $339 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,二者比值约为 1.65,说明在相同扫速条件下,Micro-PANI/CC 的比电容一直优于 PANI/CC。其中,在高扫速下电极 Micro-PANI/CC 保持了其初始比电容的 62.5%,而电极 PANI/CC 保持了其初始值的 61.9%,这说明在高扫速下两种电极材料的比电容保持性相当,综合考虑比电容和稳定性,电极 Micro-PANI/CC 略胜一筹。

如图 5A 所示,电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 的恒电流充放电都呈现超级电容器典型的对称三角形结构,说明两者都具有良好的电容器性能。在相同的电流密度 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下,电极 PANI/CC 的比电容为 $471.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,电极 Micro-PANI/CC 具有更高的比电容 $776 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,二者比值约为 1.65。随着电流密度增加,电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 的比电容的变化规律如图 5B 所示,当电流密度从 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 逐步增加到 $40 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,电极 Micro-PANI/CC 的比电容从 $776 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 减少到 $428.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,保持了初

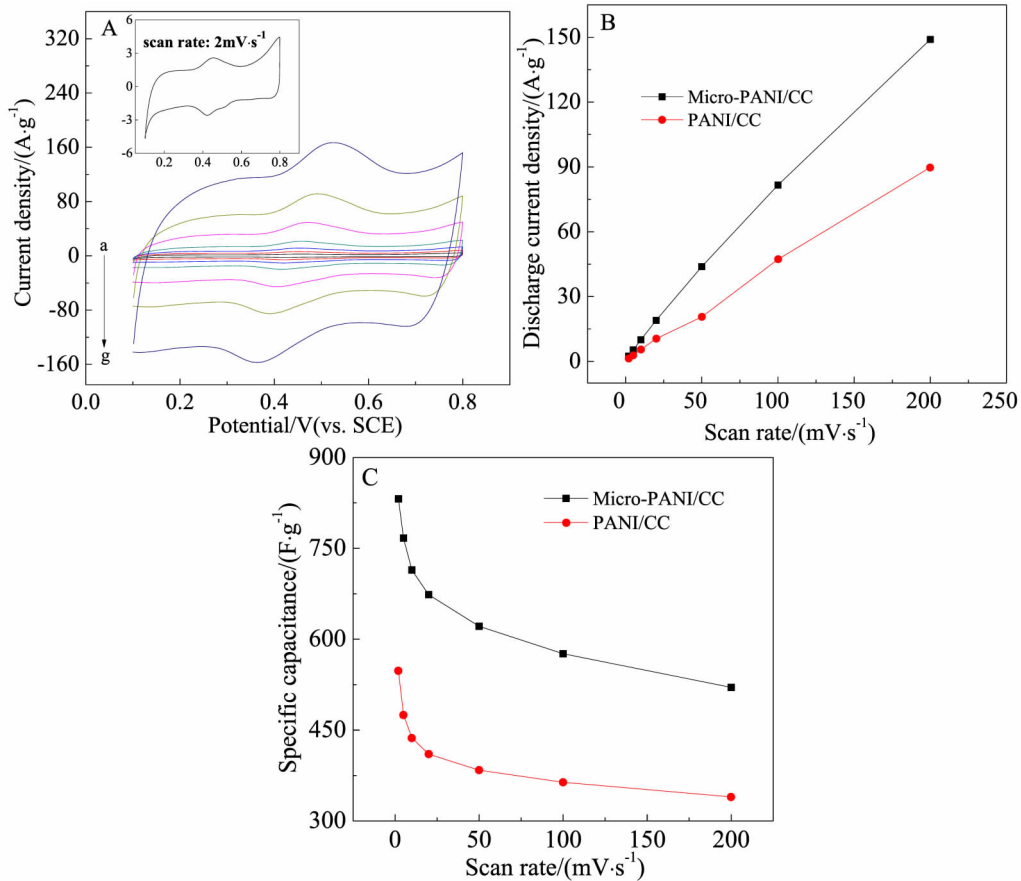


图 4 A. 电极 Micro-PANI/CC 在不同扫速下的循环伏安曲线,扫速 a 到 g 分别为 2、5、10、20、50、100 和 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,内置图 4 为扫速为 $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的放大图;B. 在不同扫速下,电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 峰电流的变化曲线;C. 在不同扫速下电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 对应的比电容变化曲线

Fig. 4 A. CV curves of micro-PANI/CC electrode at different scan rates (from a to g: 2, 5, 10, 20, 50, 100 and $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), the inset is the enlarged CV curve obtained at $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; B. Variation of peak current with scan rate for micro-PANI/CC and PANI/CC; C. Specific capacitance as a function of scan rate for micro-PANI/CC and PANI/CC

始电容值的 55%; 而电极 PANI/CC 的比电容从 $471.4\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 减小至 $285.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 保持了初始值的 60.5%, 说明在恒电流密度条件下, 电极 Micro-PANI/CC 的倍率特性略差, 可归因于其纳米表面在高电流密度下易失活的特性。

图 6A 为电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 的阻抗谱图, 其等效电路图如图 6B 图所示. R_1 表示电活性材料与溶液间传质的扩散阻力表现在谱图上为半圆在实轴的截距. R_2 表示电极表面电活性材料的界面电荷传递电阻表示在谱图上为高频区半圆的直径, 而 Q_2 代表电活性物质产生的赝电容. 作者推测 R_3 表示碳布基体的电阻, 而 Q_3 代表碳布产生的双电层电容. 电极 Micro-PANI/CC 的 R_2 为 $0.433\ \Omega$, 电极 PANI/CC 的 R_2 为 $6.379\ \Omega$, 这可归功于 Micro-PANI 的多孔结构有利于电解液扩散。

图 7 是当电流密度 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 的比容量在 3000 周充放电循环过程中的变化情况. 由图可知, 在前 500 周充放电过程中, 电极 PANI/CC 的比容量急剧衰减了约 40%, 后期衰减明显变缓, 完成 3000 周充放电循环后, 只保持了其初始比容量的 50.5%, 说明电极的起始结构极度不稳定, 随着循环次数的增加, 逐渐趋于稳定, 比容量也随之稳定; 而电极 Micro-PANI/CC 在起始 500 周充放电过程中, 其比容量只衰减了约 12%, 随后的衰减趋于稳定, 总体衰减速率基本恒定, 进行 3000 周大电流充放电后, 仍然保持其初始比容量的 58%, 说明电极 Micro-PANI/CC 的结构相对稳定, 随着循环次数的增加, 结构稳步趋于稳定, 比容量也随之稳定. 它们的比容量的衰减与聚苯胺的属性相关, 在多次充

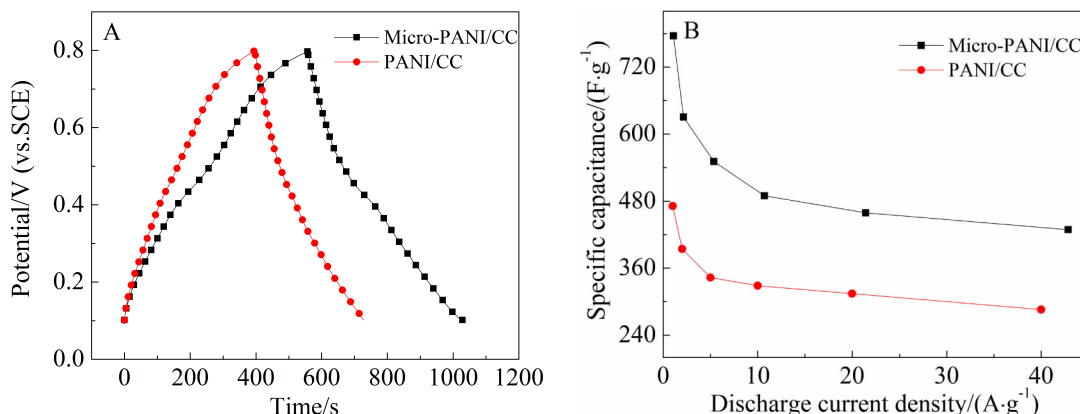


图 5 A. 电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 在电流密度 $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的充放电图; B. 在不同电流密度下电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 对应的比电容变化曲线

Fig. 5 A. Galvanostatic charge-discharge curves of micro-PANI/CC and PANI/CC electrodes at $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; B. Variation of specific capacitance with current density for micro-PANI/CC and PANI/CC electrodes

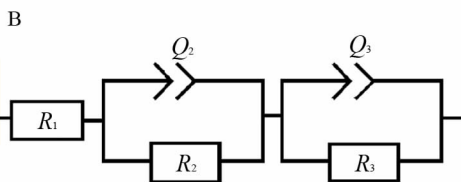
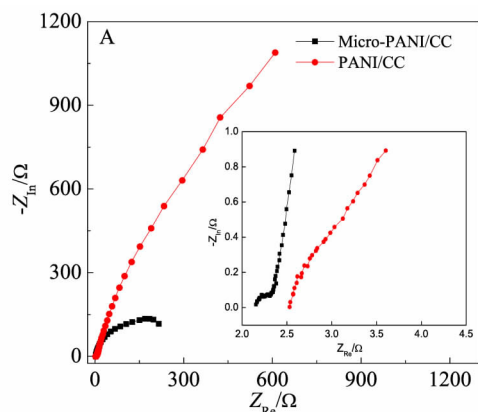


图 6 A. 电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 的阻抗谱图 (插图分别为阻抗局部放大图); B. 等效电路图

Fig. 6 Nyquist plots of micro-PANI/CC and PANI/CC electrodes. The inset is the enlarged Nyquist plots for high frequency; B. Equivalent circuit used for fitting the impedance data in A (E (vs. SCE): 0 V , frequency range: $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$, amplitude: 5 mV)

放电过程中纳米尺度的聚苯胺不断融合逐渐改变了其原有的孔道结构,最终削弱了可交换容量.可以假设:如果提高了聚苯胺的稳定性,将可获得理想的循环寿命.

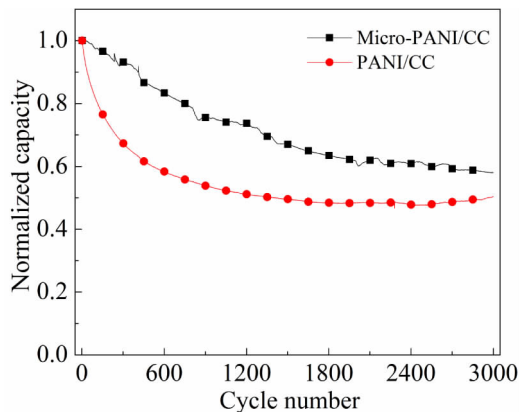


图 7 电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 在大电流密度 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的充放电循环稳定性测试

Fig. 7 Cycling life of micro-PANI/CC and PANI/CC electrodes under a current density of $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

3 结 论

本文利用金属有机骨架材料 HKUST-1 为硬模板,采用单极脉冲法在碳布基体上沉积聚苯胺制备了具有电活性的多孔聚苯胺复合电极 Micro-PANI/CC. 与常规的聚苯胺电极 PANI/CC 相比,电极 Micro-PANI/CC 具有大量的纳米孔状表面结构,且具有较好的倍率特性、低电阻、高比电容和较好的稳定性等特点. 在扫速为 $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,电极 Micro-PANI/CC 和 PANI/CC 的比电容分别为 $895.6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $547.6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 在扫速为 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,比电容仍然是电极 PANI/CC 的 1.66 倍,说明这种以 HKUST-1 材料为模板形成的多孔聚苯胺

非常适于超级电容器电极材料。

参考文献(References):

- [1] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11):845-854.
- [2] Wang Y, Liu Z M, Han B X, et al. Facile synthesis of polyaniline nanofibers using chloroaurate acid as the oxidant[J]. *Langmuir*, 2005, 21(3): 833-836.
- [3] Chen L, Song Z X, Liu G C, et al. Synthesis and electrochemical performance of polyaniline-MnO₂ nanowire composites for supercapacitors[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74(2): 360-365.
- [4] Lei Z B, Chen Z W, Zhao X S. Growth of polyaniline on hollow carbon spheres for enhancing electrocapacitance [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(46): 19867-19874.
- [5] Li Y, Zhao K, Du X, et al. Capacitance behaviors of nanorod polyaniline films controllably synthesized by using a novel unipolar pulse electro-polymerization method [J]. *Synthetic Metals*, 2012, 162(1/2): 107-113.
- [6] James S L. Metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2003, 32(5): 276-288.
- [7] Rowsell J L, Spencer E C, Eckert J, et al. Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework[J]. *Science*, 2005, 309(5739): 1350-1354.
- [8] Lu W G, Jiang L, Feng X L, et al. Three-dimensional lanthanide anionic metal-organic frameworks with tunable luminescent properties induced by cation exchange[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(15): 6997-6999.
- [9] Farrusseng D, Aguado S, Pinel C. Metal-organic frameworks: Opportunities for catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(41): 7502-7513.
- [10] Wang L, Feng X, Ren L T, et al. Flexible solid-state supercapacitor based on a metal-organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (15): 4920-4923.
- [11] Zhang Y D, Lin B P, Sun Y, et al. Carbon nanotubes@metal-organic frameworks as Mn-based symmetrical supercapacitor electrodes for enhanced charge storage [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(72): 58100-58106.
- [12] Banerjee P C, Lobo D E, Middag R, et al. Electrochemical capacitance of Ni-doped metal organic framework and reduced graphene oxide composites: More than the sum of its parts[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(6): 3655-3664.
- [13] Wen P, Gong P W, Sun J F, et al. Design and synthesis of Ni-MOF/CNT composites and rGO/carbon nitride composites for an asymmetric supercapacitor with high energy and power density[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(26): 13874-13883.
- [14] Hu L, Huang Y M, Zhang F P, et al. CuO/Cu₂O composite hollow polyhedrons fabricated from metal-organic framework templates for lithium-ion battery anodes with a long cycling life[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(10): 4186-4190.
- [15] Liu B, Zhang X, Shioyama H, et al. Converting cobalt oxide subunits in cobalt metal-organic framework into agglomerated CO₃O₄ nanoparticles as an electrode material for lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3): 857-861.
- [16] Li S L, Xu Q. Metal-organic frameworks as platforms for clean energy[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(6): 1656-1683.
- [17] Zheng C, Zhou X B, Cao H, et al. Synthesis of porous graphene/activated carbon composite with high packing density and large specific surface area for supercapacitor electrode material[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258: 290-296.
- [18] Yang J, Zheng C, Xiong P X, et al. Zn-doped Ni-MOF material with a high supercapacitive performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 19005-19010.
- [19] Lu C J, Ben T, Xu S X, et al. Electrochemical synthesis of a microporous conductive polymer based on a metal-organic framework thin film[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(25): 6454-6458.
- [20] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J H P, et al. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n[J]. *Science*, 1999, 283 (5405): 1148-1150.
- [21] Hao X G, Li Y, Pritzker M. Pulsed electrodeposition of nickel hexacyanoferrate films for electrochemically switched ion exchange [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(2): 407-414.
- [22] Srimuk P, Luanwuthi S, Krittayavathananon A, et al. Solid-type supercapacitor of reduced graphene oxide-metal organic framework composite coated on carbon fiber paper[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157: 69-77.

Electrochemical Synthesis of Porous Polyaniline Electrodes Using HKUST-1 as a Template and Their Electrochemical Supercapacitor Property

LUAN Qiong, XUE Chun-feng*, ZHU Hong-ye, YANG Fu-juan, MA Xu-li*, HAO Xiao-gang*
(Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Excellent electrode plays vital important role in the performance of supercapacitors. Polyaniline (PANI) with good conductivity is often used to prepare electrode. However, its available surface is limited and results in a poor supercapacitance in many cases. It is desirable to fabricate an electrode containing electroactive PANI with high surface area deriving from its porous structure. Here, the metal-organic framework (MOF) material with high surface area was selected as a hard template for synthesizing porous PANI. Microporous PANI composite electrodes (Micro-PANI/CC) were fabricated by depositing aniline on to carbon cloth (CC) pre-coated with MOF material of HKUST-1 using a unipolar pulse electro-polymerization method. At the same time, the PANI electrodes (PANI/CC) were also synthesized on blank carbon cloth for further comparatively studying their supercapacitor performances. Their microstructure and morphology were characterized by using XRD and SEM. Results indicate that the micro-PANI/CC electrode was composed of aggregated nanosized PANI spheres with pore structure. The cyclic voltammetry, constant current charge and discharge, impedance and stability tests were performed to evaluate the supercapacitor properties in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sulfuric acid electrolyte. Specific capacitances of micro-PANI/CC and PANI/CC electrodes were $895.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ and $547.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at scan rate of $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. At the same given conditions, the specific capacitance of micro-PANI/CC electrode was always 1.64 times higher than that of PANI/CC electrode. Meanwhile, the micro-PANI/CC electrode exhibited better rate capability, lower resistance and better stability of charge and discharge than PANI/CC. all the results imply that the microporous PANI templated from HKUST-1 could be a good candidate for the electrode of supercapacitors.

Key words: supercapacitor; HKUST-1; porous; polyaniline; unipolar pulse electro-polymerization method