

2011-02-28

Electrochemical Capacitive Performance of Polyaniline Electrode with Different Electrolytes

Yong-tao TAN

Fen RAN

Ling-ren WANG

Ji LIU

Ling-bin KONG

Yong-chun LUO

Long KANG

Recommended Citation

Yong-tao TAN, Fen RAN, Ling-ren WANG, Ji LIU, Ling-bin KONG, Yong-chun LUO, Long KANG. Electrochemical Capacitive Performance of Polyaniline Electrode with Different Electrolytes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(1): Article 17.

DOI: 10.61558/2993-074X.2822

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss1/17>

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.

PANi 电极在不同电解液中的电化学电容性能研究

谭永涛, 冉 奋*, 王翎任, 刘 吉, 孔令斌*, 罗永春, 康 龙

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 应用化学氧化聚合法制备了超级电容器用聚苯胺电极材料. FTIR、SEM 及电化学电容测试表明: 聚苯胺由纳米颗粒堆积而成, 颗粒大小 50 nm 左右; 在 H_2SO_4 、 NaNO_3 或 KOH 电解液(浓度均为 1 mol/L)中, 5 mA/cm² 电流密度下, PANi 电极比电容分别为 404 F/g、208 F/g 和 279 F/g; 如 H_2SO_4 浓度升高至 2 mol/L 或 6 mol/L, 比电容明显下降, 仅为 330 F/g 或 248 F/g.

关键词: 聚苯胺; 电解液; 超级电容器

中图分类号: TB324; TQ316.3

文献标识码: A

导电聚合物具有独特的结构和优异的物理化学性能, 被广泛应用于超级电容器的电极材料. 其中聚苯胺(PANi)^[1-2] 价格低廉, 原料易得, 合成简便, 可在不同氧化态之间发生可逆的氧化还原反应且能储存高密度的电荷, 已经成为超级电容器应用研究的热点.

目前超级电容器研究的重点是围绕电极材料进行的, 但是同一电极材料在不同的电解液中的电化学性能是不同的. 超级电容器可采用的电解液有水系电解液、有机电解液、固体电解质和凝胶电解质等^[3]. 张爱勤等^[4]研究了聚苯胺电容器在 6 mol/L KOH 中的电化学电容性能, 杨红生等^[5]报道了聚苯胺超级电容器在 2 mol/L H_2SO_4 中的电化学性能, 组装的超级电容器比容量为 408 F/g. Hu 等^[6]以 NaNO_3 水溶液作电解液, 由其制备的聚苯胺电极的比容量达 200 F/g.

本文应用化学氧化聚合法制备了纳米级聚苯胺, 研究该电极在酸性(不同浓度)、碱性和中性电解液中的电化学电容性能.

1 实验部分

1.1 聚苯胺的化学氧化聚合

于烧杯中依次盛入蒸馏水和盐酸, 通氮、搅拌, 加入苯胺, 继续搅拌, 接着将烧杯置于 0 °C 冰

浴, 滴入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液(反应物用量按盐酸: 苯胺 = 4: 1, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: 苯胺 = 1: 1 配制). 反应 4 h, 将产物离心, 以蒸馏水和无水乙醇交替洗涤 3 次, 60 °C 干燥即得产物聚苯胺.

使用 JSM-6701F 冷场发射型扫描电镜观察样品表面形貌, 红外光谱(FT-IR spectra, Bruker Vectroer-22)表征样品结构.

1.2 聚苯胺电极制备

将 80% 活性物质、7.5% 石墨和 7.5% 乙炔黑混合均匀后, 滴加 5% 的聚四氟乙烯乳液和几滴乙醇, 调制成糊状, 涂于预处理的泡沫镍(或不锈钢集流体)集流体上, 面积 1 cm², 涂量 10 mg. 在 10 MPa 压力下压片^[7], 60 °C 干燥得 PANi 电极.

1.3 电化学性能的测定

使用电化学工作站(CHI660C)测定电极的恒流充放电和循环伏安曲线. 三电极体系: PANi 电极为工作电极, 铂片为辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 电解液分别为 1 mol/L 的 KOH 、 NaNO_3 和 H_2SO_4 及 2 mol/L、6 mol/L 的 H_2SO_4 . 比电容计算公式:

$$C = I \times \Delta t / (\Delta V \times m) \quad (1)$$

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 PANi 的质量.

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺的结构表征

图 1 是聚苯胺的扫描电子显微照片. 由图看出, 聚苯胺由纳米颗粒堆积而成. 颗粒大小为 50 nm 左右, 分布均匀. 聚苯胺红外光谱如图 2 所示, 图中 1560 cm^{-1} 和 1475 cm^{-1} 处显示的是苯环的特征峰, 1560 cm^{-1} 是醌式结构 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 的吸收振动, 1475 cm^{-1} 为苯式结构 $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ 的特征吸收振动, 1299 cm^{-1} 是芳香胺 $\text{Ar}-\text{N}$ 的吸收峰. 1129 cm^{-1} 和 797 cm^{-1} 是苯环的面内和面外弯曲振动, 506 cm^{-1} 是芳环的弯曲振动.

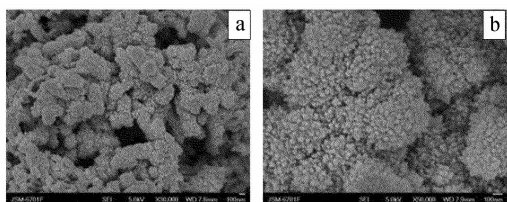


图 1 聚苯胺的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM micrographs of the PANi (a. $\times 30000$; b. $\times 50000$)

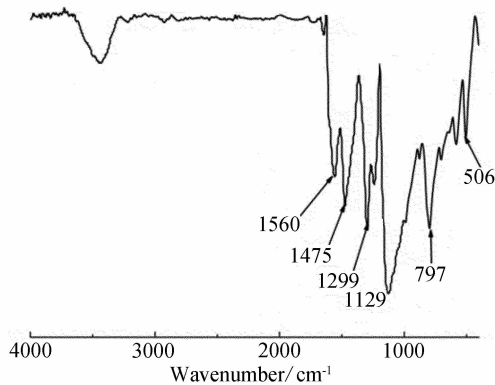


图 2 聚苯胺的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectrum of the PANi

2.2 PANi 电极电容性能

1) KOH 电解液

图 3 给出 PANi 电极在 1 mol/L KOH 电解液中的循环伏安曲线, 扫描电位区间 $-0.1\text{ ~ }0.6\text{ V}$. 如图, 扫速 5 mV/s 时, 曲线出现明显的氧化还原峰, 峰电位分别为 0.44 V 和 0.14 V , 这不同于典型的双电层电容曲线, 说明存在法拉第赝电容. 增大扫速, 峰电位发生位移, 峰电流线性递增. 图 4 表

示 PANi 电极在不同电流密度下的放电曲线, 据图算得对应的比电容数据列于表 1. 可以看出电流密度自 5 mA/cm^2 提高 9 倍 (50 mA/cm^2), 比电容保持原来的 51%.

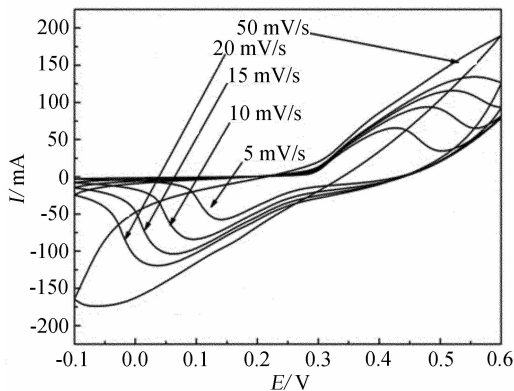


图 3 PANi 电极在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中不同扫速下的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the PANi in $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution at different scan rates

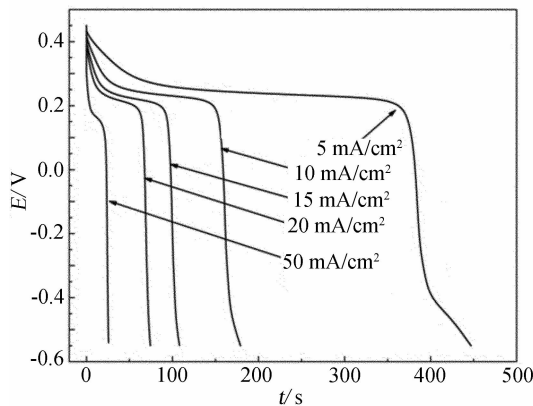


图 4 PANi 电极在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中不同电流密度下的放电曲线

Fig. 4 Galvanostatic discharge curves of the PANi in $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution at different current densities

2) NaNO_3 电解液

图 5 表示 PANi 电极在 1 mol/L NaNO_3 电解液中的循环伏安曲线, 扫描电位区间 $-0.2\text{ ~ }0.8\text{ V}$. 如图可见, 该氧化还原电位间距较宽, 无明显的氧化还原电流峰, 这可能是由于酸性溶液中合成的聚苯胺聚合物中的各种阴离子于其嵌脱过程形成的电流峰相互叠加造成的^[4]. 图 6 为 PANi 电极在不同电流密度下的放电曲线, 电流密度增大, 放电时间减少, 比电容明显下降. 依此计算的比电容

表 1 不同电流密度下 PANi 电极的比电容(电解液浓度: 1 mol/L, 比容量单位: $F \cdot g^{-1}$)

Tab. 1 Capacitance of the PANi in 1 mol/L electrolyte at different current densities

Current density/ $mA \cdot cm^{-2}$	Capacitance/ $F \cdot g^{-1}$		
	KOH	$NaNO_3$	H_2SO_4
5	279	208	404
10	225	178	355
15	203	150	317
20	188	128	
50	144	50	

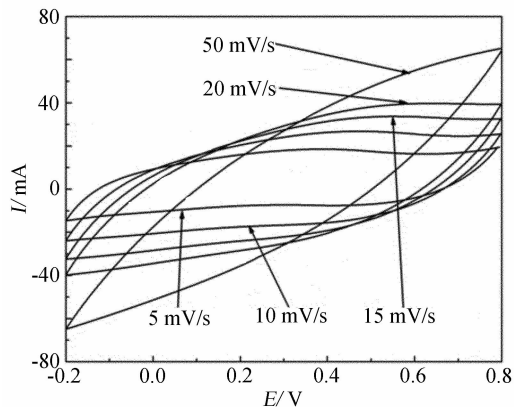


图 5 PANi 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中不同扫速下的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of the PANi in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ solution at different scan rates

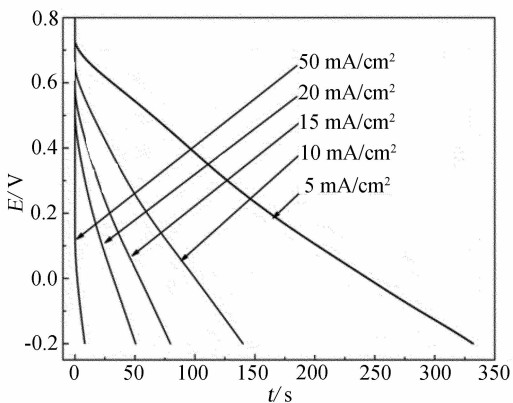


图 6 PANi 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中不同电流密度下的放电曲线

Fig. 6 Galvanostatic discharge curves of the PANi in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ solution at different current densities

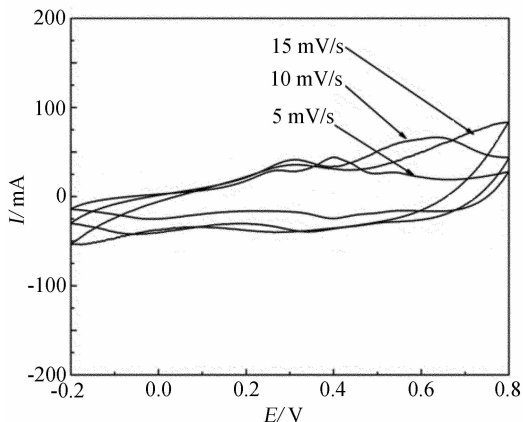


图 7 PANi 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同扫速下的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms of the PANi in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at different scan rates

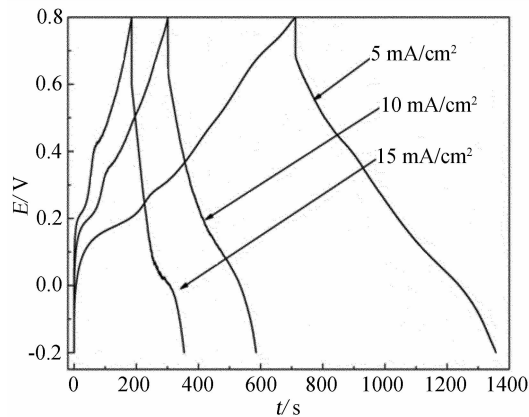


图 8 PANi 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同电流密度下的充放电曲线

Fig. 8 Galvanostatic charge-discharge curves of PANi in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at different current densities

列于表 1, 电流密度自 5 mA/cm^2 增大至 50 mA/cm^2 , 比电容降为原有的 24%.

3) H_2SO_4 电解液

图 7 示出 PANi 电极在 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 电解液中不同扫速下的循环伏安曲线, 扫描电位区间 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$. 可看出, PANi 电极有明显的氧化还原峰; 氧化还原电位区间较宽, 峰电流随扫速增大逐渐消失. 图 8 是不同电流密度下 PANi 电极的充放电曲线, 该曲线呈现近似三角形对称, 说明具有较好的电化学行为. 电流密度增大, 放电时间减少, 比电容下降. 按放电曲线计算的比电容如表 1 所列.

图 9 显示不同硫酸浓度下 PANi 电极的循环

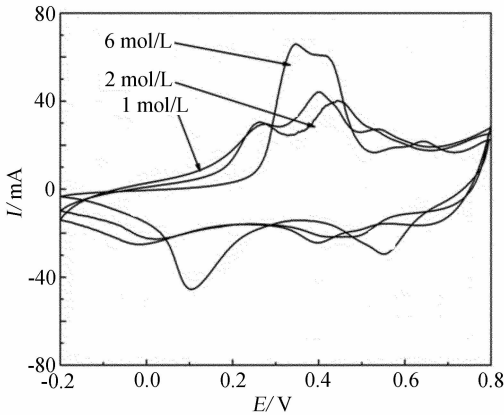


图 9 PANi 电极在不同硫酸浓度溶液中的循环伏安曲线

Fig.9 Cyclic Voltammograms of the PANi in H₂SO₄ solution with different concentrations

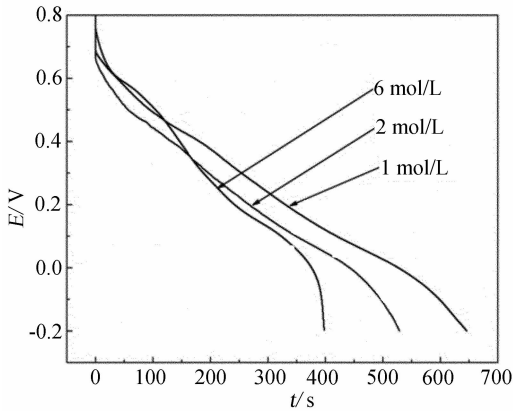


图 10 PANi 电极在不同硫酸浓度溶液中的放电曲线

Fig. 10 Galvanostatic discharge curves of the PANi in H₂SO₄ solution with different concentrations

表 2 不同硫酸浓度和不同电流密度下 PANi 电极比电容

Tab.2 Capacitance of PANi in different concentrations of H₂SO₄ and at different current densities

Current density/mA · cm ⁻²	Capacitance/F · g ⁻¹		
	1 mol/L	2 mol/L	6 mol/L
5	404	330	248
10	355	263	195
15	317	206	67

伏安曲线. 如图, 硫酸浓度增至 2 mol/L 和 6 mol/L 时, PANi 电极显示明显的氧化还原峰, 峰电流同时增大. 图 10 表示不同硫酸浓度下 PANi 电极的放电曲线. 由图看出, 硫酸浓度增加, 电极放电时间

减少, 低浓度电解液使得质子能在比较宽松的条件下交换, 浓度增大, 离子电阻系数增加, 使得比电容下降^[8]. 表 2 列出不同硫酸浓度和不同电流密度下的 PANi 电极比电容.

3 结 论

由化学氧化法制备的多层结构聚苯胺, 其结构呈颗粒堆积, 大小 50 nm 左右; PANi 电极在 1 mol/L 的 H₂SO₄、NaNO₃ 和 KOH 电解液中, 电流密度 5 mA/cm² 下, 比电容分别达 404 F/g、208 F/g 和 279 F/g; 当硫酸浓度增至 2 mol/L 和 6 mol/L, 比电容降为 330 F/g 和 248 F/g.

参考文献(References):

- [1] Wang Yong-Gang, Li Hui-Qiao, Xia Yong-Yao. Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(19): 2619-2623.
- [2] Zhang Li-juan, Long Yun-ze, Chen Zhao-jia, et al. The effect of hydrogen bonding on self-assembled polyaniline nanostructures[J]. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(7): 693.
- [3] Yin Jin-ling(殷金玲), Zhang Bao-hong(张宝宏). A review of the working electrolytes for supercapacitor [J]. *Applied Science and Technolog(应用科技)*, 2004, 31(10): 46-48.
- [4] Zhang Ai-qin(张爱勤), Wang Li-zhen(王力臻), Zhang Yong(张勇), et al. Performance of polyaniline supercapacitor with aqueous electrolytes [J]. *New Chemical Materials(化工新型材料)*, 2008, 36(9): 38.
- [5] Yang Hong-sheng(杨红生), Zhou Xiao(周啸), Zhang Qing-wu(张庆武). Electrochemical performance of supercapacitor with polyaniline particles with hierarchy as active electrode material[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2005, 21(4): 414-418.
- [6] Hu Chi-chang, Lin Jeng-yan. Effects of the loading and polymerization temperature on the capacitive performance of polyaniline in NaNO₃[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(25): 4055-4067.
- [7] Cao Lin(曹林), Liang Yan-yu(梁彦瑜), Kong Ling-bin(孔令斌), et al. Preparation and electrochemical capacitance characteristics of Co(OH)₂/HY nano-composite[J]. *Chemical Research in Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2004, 25(5): 945-947.
- [8] Ran Fen(冉奋), Dang Guo-jing(党国静), Kong Ling-

bin(孔令斌), et al. Preparation of coraloid polypyrrole and its supercapacitive performance [J]. Electronic

Components and Materials (电子元件与材料), 2009, 28(3):13-15.

Electrochemical Capacitive Performance of Polyaniline Electrode with Different Electrolytes

TAN Yong-tao, RAN Fen^{*}, WANG Ling-ren, LIU Ji, KONG Ling-bin^{*},
LUO Yong-chun, KANG Long

(*State Key laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China*)

Abstract: The polyaniline(PANi) for supercapacitor was prepared by chemical-oxidative polymerization. The SEM, FTIR data and electrochemical performance showed that, polyaniline nanoparticles were formed which were about 50 nm; the specific capacitances of PANi were 404 F/g, 208 F/g and 279 F/g in 1 mol/L H₂SO₄, NaNO₃ and KOH, respectively, when the current density was 5 mA/cm². The concentrations of H₂SO₄ increased to 2 mol/L or 6 mol/L, the capacitances decreased to 330 F/g or 248 F/g.

Key words: polyaniline; electrolyte; supercapacitor