

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.005

聚苯胺/活性炭复合材料的共价键构筑及电容性能*

蔡江涛¹, 陈晨¹, 张亚婷¹, 刘国阳¹, 赵小玲¹, 邱介山², 周安宁¹

(1. 西安科技大学化学与化工学院, 西安 710054; 2. 大连理工大学炭材料研究室, 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116024)

摘要: 导电聚苯胺(PANI)与活性炭(AC)构筑复合电极材料是当前制备高性能超级电容器电极材料的热点研究方向。其关键点之一是制备出炭与 PANI 两种材料均匀分散、且具有相当牢固强度连接界面的复合材料。为此, 以 AC 为基材, 对其进行功能化处理后, 将苯胺在其表面原位聚合, 获得具有界面共价键连接的 PANI/AC 复合材料(PANI-c-AC)复合材料。通过扫描电子显微镜、元素分析、傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射仪及电化学工作站等测试并研究其结构与电容性能。结果表明, 具有界面共价键连接的 PANI-c-AC 复合材料比电容值(393.3 F/g)最高, 既优于单一 AC(111.8 F/g)与 PANI(296.2 F/g), 也优于无共价键连接的 PANI-AC 复合材料(360.5 F/g)。

关键词: 聚苯胺; 活性炭; 界面共价键; 电容性能

中图分类号: O632·13, O613·71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)07-0021-08

Covalent Bond Structure and Capacitance Properties of Polyaniline-Activated Carbon Composites

Cai Jiangtao¹, Chen Chen¹, Zhang Yating¹, Liu Guoyang¹, Zhao Xiaoling¹, Qiu Jieshan², Zhou Anning¹

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Carbon Research Laboratory, Liaoning Key Lab for Energy Materials and Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The composite electrode materials of conductive polyaniline (PANI)-activated carbon (AC) is a hot research direction for the preparation of high-performance supercapacitor electrode materials. One of the key points for the preparation of composites is the uniform mixing of carbon with PANI and the connection interface with a fairly strong strength. Polyaniline / activated carbon composite with interfacial covalent bond (PANI-c-AC) composites were obtained by in situ copolymerization of aniline on the surface of the functional activated carbon. The structure and capacitance were tested by scanning electron microscopy, elemental analysis, fourier transform infrared spectroscopy, X ray diffractometer and electrochemical workstation. The results show that PANI-c-AC composites with interfacial covalent bond have the highest specific capacitance (393.3 F/g), which is superior to single activated carbon (111.8 F/g), polyaniline (296.2 F/g) and the PANI-AC composites without covalent bond (360.5 F/g), respectively.

Keywords: polyaniline; activated carbon; interface covalent bond; capacitance performance

高性能超级电容器用电极材料的结构与性能改良不断吸引着国内外广大研究者的关注^[1-4]。聚苯胺(PANI)作为电极材料,可以利用整个聚合物体内氧化还原反应产生的赝电容而储能,因而具有比双电层电容更大的比容量且自放电较少;此外, PANI 比几乎所有的无机电池电极材料成本低^[5-6]且具有更好的动力学性能,故有望成为介于电池和双电层超级电容器之间的一种电极材料^[7]。但载流子(离子等)在 PANI 材料内部扩散缓慢,导致电容器的功率性能偏低且循环性能较差。相比于双电层电容良好的循环性能(> 50 万次^[8]), PANI 电容器通常在循环 1 000 次左右,其容量就开始衰减。这是由于在充放电过程中离子的嵌入和脱出(掺杂和去掺杂)破坏了聚合物材料的物理结构,引起聚合

物体膨胀^[9-10],最终导致电容器的循环性能变差。

活性炭(AC)材料具有比表面积大、孔结构发达丰富、电导率高、化学稳定性好且价格低廉等特点,被广泛用于超级电容器电极材料,其原理是通过电解液离子在多孔炭电极材料和电解液界面发生静电吸附形成“双电层”实现能量的储存^[11]。但基于传统多孔炭材料电容器的能量密度较低,成为制约其应用的一个瓶颈。

大量研究发现,各种单电极材料都有不同程度

* 国家自然科学基金面上项目(51674194), NSFC-新疆联合基金重点基金项目(U1203292),陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2016 JM2022),陕西省教育厅专项科研计划项目(12 JK0601)

联系人:周安宁,教授,博导,主要从事复合材料及煤化工研究

收稿日期:2017-05-06

致命的缺点。为解决这一问题,复合电极材料作为一种新型的超级电容器电极材料应运而生,其中,基于导电 PANI 与炭而设计构筑复合电极材料是一个重要的研究方向^[12-17]。将炭材料与导电 PANI 有效结合,是提高电容器能量密度与循环寿命的一个行之有效的策略;其关键是如何实现 PANI/炭两种材料的均匀分散,且二者之间具有相当牢固和强度的连接界面。通过调控连接界面,能够实现对 PANI 微纤的分散和形貌的有效控制,进而制备出性能优异的超级电容器用电极材料^[18-19]。例如, Wang Yonggang 等^[20]研究的有序状 PANI/介孔炭复合物的比容量高达 1 221 F/g; Tan Yongtao 等^[21]采用化学氧化法在炭微球聚集体表面生长了一层 PANI 纳米颗粒,复合材料也具有较好电化学性能。

研究发现,表面为纳米线结构的炭基聚合物电极材料,其较大比表面积和优化离子传递路径,有助于提高电极材料的电化学性能。基于碳纤维布^[22]、碳纳米管^[23-24]和氧化石墨烯^[25]与 PANI 纳米线复合,制备复合电极材料的研究已有报道。碳纳米管与 PANI 复合主要是利用碳纳米管的纳米结构^[26],改善 PANI 颗粒的形貌和分散度,同时,碳纳米管的高孔隙结构和良好的导电性有助于增强双电层电容特性。Zhou Yingke 等^[27]用普通化学聚合法制备了 PANI/单壁碳纳米管复合电极材料,发现相对于纯 PANI 电极,与碳纳米管复合可在一定程度上降低电极离子扩散内阻,有利于电荷传输,复合电极的倍率性能和比容量有明显提升。Zhou Yi 等^[28]用类似方法制备了 PANI/多壁碳纳米管的复合电极材料,发现当复合材料含有 66% 的 PANI 时,其比电容可以达到 560 F/g,但循环 700 次后,衰减幅度达 29.1%。申振等^[29]用原位化学氧化法制备了微孔炭(MC)/PANI 纳米线(MC/PANI)复合材料,并考察了其电化学电容性能,发现 MC/PANI 电极首次充放电比电容可达到 329 F/g,高于 PANI 电极的 259 F/g,说明线型纳米 PANI 可加强电极材料的电化学性能。

Zhou Yingke 等^[30]通过原位化学聚合法制备了 PANI/单壁 CNTs 复合电极材料,发现 CNTs 和 PANI 颗粒之间形成了紧密的电荷传输混合体,而不是单纯的弱分子连结。这种电子传输混合体降低了离子扩散阻抗,有利于电荷的传输,改善了电极的功率特性。但这种紧密的电荷传输混合体到底在多大范围及何种程度上、以何种规律影响材料的电容行

为,尚需进一步系统研究并诠释。

笔者以高性能电容器电极材料为目标,基于界面共价键策略,将多孔 AC 与导电 PANI 设计构筑成具有共价键连接的 PANI-c-AC 复合材料,研究其作为电极材料的电容性能与构效关系,为高性能超级电容器电极材料的研发奠定实验与理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯胺、过硫酸铵:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

磷酸:分析纯,天津福晨化学试剂厂;

AC:有机系,BET 比表面积为 1 725.15 m²/g 的微孔炭,工业级,苏州泰美活性炭有限公司;

硝酸:分析纯,四川西陇化工有限公司;

硅烷偶联剂苯胺基甲基三乙氧基硅烷:ND42,分析纯,南京优普化工有限公司;

乙炔黑:工业级,深圳市鹏翔运达机械科技有限公司;

聚四氟乙烯乳液:分析纯,日本大金有限公司。

1.2 主要设备及仪器

场发射扫描电子显微镜(FESEM):S-4800 型,日本日立公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Instron5800 型,英国马尔文仪器有限公司;

X 射线衍射(XRD)仪:mini flex 600 型,日本理学公司;

电化学工作站:CHI660E 型,上海辰华仪器有限公司。

1.3 实验过程

(1) PANI-AC 复合材料的制备。

在三口烧瓶中将一定量精制苯胺缓慢加入到 150 mL 的 1.0 mol/L 的磷酸水溶液中配成溶液 A,在搅拌下 A 溶液由乳白色的悬浊物逐渐形成透明的磷酸-苯胺水溶液。将一定量的 AC(分别为苯胺质量的 0%,10%,20%,30%,40%)分散到溶液 A 中,搅拌混合后超声强化分散 1 h。另取一定量的过硫酸铵溶于 50 mL 的 1.0 mol/L 磷酸溶液中配成溶液 B。将盛有 A 液的三口烧瓶转入恒温水浴锅中磁力搅拌,控制温度在 0~5℃,通 N₂ 保护,迅速将溶液 B 倒入烧瓶中,搅拌反应 1 h,之后将三口烧瓶取出置于冰箱中 0~5℃下静置 4 h。反应结束后,倒掉上清液,抽滤、洗涤,用无水乙醇将产物洗至滤液无色,再用去离子水反复洗涤至滤液为中性,在

60℃下真空干燥 24 h,冷却后得到 PANI 及 PANI-AC 复合材料,按 AC 占苯胺质量的 0%,10%,20%,30%,40% 分别记作 0[#],1[#],2[#],3[#],4[#]。

(2) 具有共价键连接的 PANI/AC (PANI-c-AC) 复合材料的制备。

称取 24.6154 g 硝酸并配制成 16% 的硝酸水溶液,将配好的硝酸溶液和 10 g AC 混合加入到三口烧瓶中,50℃水浴下恒温磁力搅拌回流 5 h。待反应完全后趁热过滤,并用蒸馏水洗涤 3~4 次,在 110℃烘箱中干燥 12 h,冷却后取出待用,并记作 HNO₃-AC。将 5 g 的 HNO₃-AC 在超声作用下分散在 100 mL 甲苯与 5 mL ND42 偶联剂的混合液中,超声分散 1 h,加热至 110℃下回流反应 24 h,反应结束后冷却、抽滤,用甲苯、丙酮、蒸馏水依次洗涤,直至滤液无色,将产物在 50℃的真空烘箱中干燥 24 h,冷却后待用,并记作 ND42-AC。取苯胺质量 20% 的 ND42-AC 分散到溶液 A 中,其余同 PANI-AC 复合材料的制备方法,最后获得具有共价键连接的 PANI/AC 复合材料,记作 PANI-c-AC。

1.4 试样测试与表征

采用 FESEM 用于观察试样(需喷金处理)的表面形貌。

采用 FTIR 仪对试样进行红外测试,将干燥后的样品与溴化钾按 1:200 称重后研磨压片制样。

采用 XRD 仪表征材料的物相结构,操作条件:Cu 靶($\lambda=0.154182$ nm),K α 射线源,工作电压 30 kV,电流 10 mA,扫描速率为 10°/min,10°~90°连续扫描。

称取约 100 mg 的电极活性物质(AC, PANI, PANI-AC, PANI-c-AC),按 80:10:10 的比例依次加入乙炔黑、PTFE 乳液及适量乙醇研磨、搅拌均匀并超声 15 min 后,均匀涂抹在钛网上(1 cm² 左右),于 60℃的烘箱中干燥 12 h,在压片机上 10 MPa 左右持续 5 min 制工作电极,待测电化学性能。使用电化学工作站室温下进行,三电极体系,铂片为对电极,甘汞参比电极。在 1 mol/L 硫酸电解液中,进行循环伏安、充放电测试。

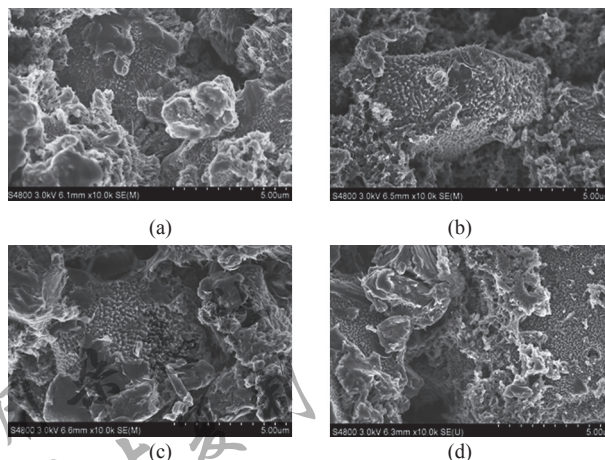
2 结果与讨论

2.1 PANI-AC 复合材料

(1) 形貌分析。

图 1 是不同用量 AC 时的 PANI-AC 复合材料的 SEM 图。由图 1 可知,随着 AC 加入量的增多,可供苯胺吸附聚合的反应中心也就越多,而苯胺单

体的量是一定的,则可平均到 AC 表面的苯胺单体数相应减少。当添加的 AC 为苯胺单体量的 10% 时,照片中 PANI 呈大量团聚状态,且纤维短而粗;当 AC 增加到 20%,30% 时,每个 AC 颗粒表面吸附的苯胺单体数平均适当减少,有足够的空间生成有序 PANI 短纤;当 AC 增加到 40% 时,AC 含量过多,明显看到样品中裸露的 AC 颗粒增多, PANI 短纤变长,间或有细长无序的纤维缠绕生成。



a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]

图 1 各试样的微观形貌照片

同时,在实验过程中,AC 含量低时, PANI 包裹在 AC 表面,形成以 AC 为核的 PANI 微纤壳层均匀分布,因此低 AC 含量的复合材料所表现的物理性质与纯 PANI 相似,为墨绿色的块状固体,很硬,极难研磨。随着 AC 含量的增加,AC 颗粒表面所包含的 PANI 越来越少,出现较多的裸露 AC 颗粒,故此时复合材料所表现的宏观物理性质更接近 AC,呈现为疏松的粉末状固体,易研磨,而颜色也变成接近 AC 颜色的黑紫色。

(2) 充放电性能分析。

图 2 是各试样在电流密度为 1 A/g 时的充放电曲线。

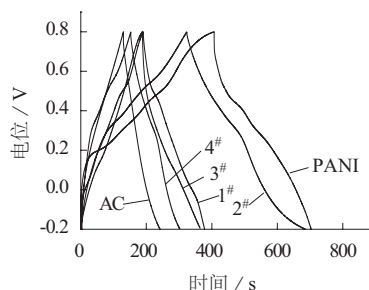


图 2 各试样在电流密度为 1A/g 时的充放电曲线

由图 2 可知, AC 的充放电曲线为近似对称的三角形,具有典型的双电层电容特性。PANI 电极的

充放电曲线在 $-0.1 \sim 0.5$ V 间有明显的氧化还原峰,体现出了 PANI 的法拉第赝电容特性;而在 $0.5 \sim 0.8$ V 间则表现为具有对称三角形的双电层电容特性,但其贡献小于赝电容特性。

根据图 2 中的放电曲线计算出各试样在电流密度 1 A/g 下的比电容,结果如表 1 所示。

表 1 各试样在电流密度为 1 A/g 时的比电容值

项目	AC	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	0 [#]
比电容	111.8	186.7	360.5	176.1	149.2	296.2

由表 1 可清晰地看出,当 AC 加入量为苯胺单体的 20% 时,所得 PANI-AC 复合材料的比电容值最高。这是由于适中的 AC 不仅可以作为高导电率的稳定炭骨架,也利于 PANI 的有序分散,而使得复合材料的双电层电容及赝电容性能都可充分地显示出来。但随着 AC 含量的增加,即复合材料中 PANI 含量减少,则来自于 PANI 的赝电容贡献越来越小,在相同电压区间充放电时间越来越短,则复合材料的比容量随 AC 的增多而减小,且越来越趋近于 AC 本身的电容性能。故 AC 的加入量以 20% 为最佳。

2.2 具有共价键连接的 PANI-c-AC

(1) AC 的元素分析。

多孔炭的表面化学性质和表面结构特性决定其吸附性能^[31],对多孔炭进行氧化改性处理可使两者性质同时发生改变,缓和的氧化使表面含氧基团增多且结构的微孔变化不大。吸附性能变化也不很大。本实验通过 16% 硝酸氧化处理多孔炭,元素分析结果如表 2 所示。

表 2 AC 与 HNO_3 -AC 的元素分析结果

样品	C	H	N	O	H/C	N/C	H/O
AC	84.95	1.667	0.042	13.341	1.95	0.049	0.3145
HNO_3 -AC	74.05	2.548	0.39	23.012	3.44	0.53	1.695

由表 2 中数据可以看出,经过硝酸改性后的 AC(HNO_3 -AC) 中的 N, H, O 含量显著增加,说明 AC 表面可能吸附了一定量的 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 与 $-\text{NO}_3$ 基团。

(2) FTIR 分析。

图 3 是各试样的 FTIR 谱图,图 4 为图 3 的局部放大图。从图 3 可以看出,多孔炭在 1562 、 1140 cm^{-1} 处出现了较宽的吸收峰。在 1562 cm^{-1} 处出现的宽峰是多孔炭中 C—C 伸缩振动特征吸收峰。在 1140 cm^{-1} 处出现的一个宽大的吸收峰,可能是多孔炭中酚羟基的 C—O 振动吸收峰。苯胺甲基三乙氧基硅烷处理后的 AC (ND42-AC),其在

$1750, 1573, 1211 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了吸收峰,相对于多孔炭而言,ND42-AC 在 1750 cm^{-1} 处增加了苯环中 C—C 的伸缩振动吸收峰;其 C—C 吸收峰从高波数 1562 cm^{-1} 移到了 1573 cm^{-1} 处, C—O 振动吸收峰从 1140 cm^{-1} 移到了 1211 cm^{-1} ,均发生了蓝移;并且在 1211 cm^{-1} 处较宽的吸收峰明显增强了。羟基中的 C—O 的吸收峰在 $1300 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内^[32],羧基中 C—O 的吸收峰在 1100 cm^{-1} 左右,碳链中 C—N 的伸缩振动吸收峰在 $1160 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,苯环上 C—N 的伸缩振动吸收峰在 $1350 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, Si—O 的伸缩振动吸收峰在 $1100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内。由此可以推断出在 $1350 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 之间处吸收峰明显增强是由于 C—O, C—N, Si—O 共同作用的结果,这说明苯胺甲基三乙氧基硅烷处理 AC 的方法是可行的,苯胺甲基三乙氧基硅烷偶联剂可以通过这种方法以化学键的方式接枝在 AC 的表面。

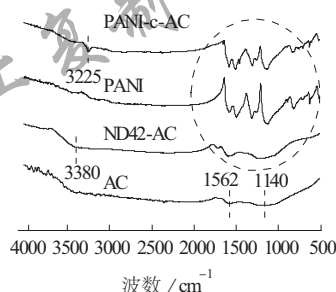


图 3 AC, ND42-AC, PANI 和 PANI-c-AC 的 FTIR 谱图

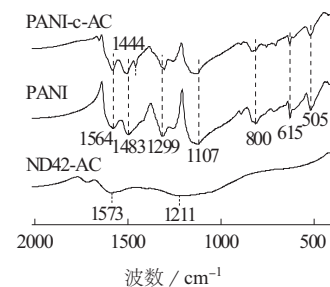


图 4 ND42-AC, PANI 和 PANI-c-AC 复合材料的 FTIR 谱图

在图 4 中,纯 PANI 在 1564 cm^{-1} 和 1483 cm^{-1} 处分别对应于 PANI 链上醌环的 C=C 伸缩振动以及苯环的骨架振动;在 1299 cm^{-1} 处的峰对应于苯环上 C—N 的伸缩振动;在 $1107, 615, 505 \text{ cm}^{-1}$ 分别对应于 C—O—P 键上的 C—O 的伸缩振动、P—O 的伸缩振动、P—O 的变角振动;在 804 cm^{-1} 对应苯环中 C—H 面内弯曲振动特征吸收峰。而对于用硅烷偶联剂 ND42 处理后的多孔炭 ND42-AC,在 $1000 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个宽泛的吸收峰,对

应于 C—O 在 1100 cm^{-1} 及 $1350\sim 1260\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动、Si—O—C 及 Si—O—Si(链状)在 $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处振动及仲胺中的 C—N 在 $1350\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ 处振动的联合吸收峰。

PANI-c-AC 复合材料的曲线与纯 PANI 较为相似,只是由于 ND42-AC 的存在,在 1444 cm^{-1} 处出现了多孔炭 C—C 伸缩振动峰,且 ND42-AC 也影响了 PANI 分子中某些基团特征峰的微小移动。如醌环中 C=C 由 1564 cm^{-1} 移向高波数 1568 cm^{-1} ,苯环中 C=C 在 1483 cm^{-1} 处的吸收峰移向高波数 1490 cm^{-1} ,苯环中 C—H 由 1107 cm^{-1} 移向高波数 1195 cm^{-1} ,磷酸掺杂后 P—O 由 $615,505\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰移向高波数 $617,507\text{ cm}^{-1}$ 发生了蓝移,且吸收强度都有所减小;在 1299 cm^{-1} 处,吸收峰移向低波数 1290 cm^{-1} 处,发生了红移。这说明由于 ND42-AC 的存在,影响了 PANI 中原子的振动频率,而 PANI 具有一种全共轭的分子架构,这种影响会随着大 π 键而影响整个分子链的振动频率,导致样品红外光谱的特征吸收峰发生移动。以上的变化说明,在 ND42-AC 的表面发生了苯胺的聚合反应,且二者之间产生了一定的物理化学作用,形成了具有共价键连接的复合材料。具体的特征吸收峰值归属如表 3 所示。

表 3 ND42-AC, PANI 和 PANI-c-AC 材料的红外特征峰值 cm^{-1}

样品	醌环 C=C	苯环 C=C	C—C	C—N	C—H	P—O
ND42-AC	—	—	1573	—	1211, —	—, —
纯 PANI	1564	1483	—	1299	1107, 804	615, 505
PANI-c-AC	1568	1490	1444	1290	1195, 806	617, 507

(3) XRD 分析。

图 5 给出的是 HNO_3 -AC, ND42-AC, 纯 PANI 以及不同配比的 PANI-AC 复合材料的 XRD 图。

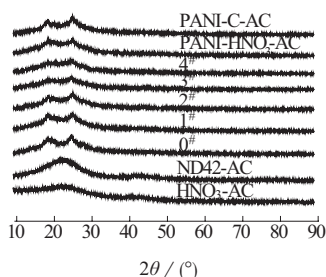


图 5 各试样的 XRD 图

由图 5 可知, HNO_3 -AC 在 22.7° 有一个相对较宽泛的衍射峰,在 42.5° 的衍射峰较平坦。当多孔炭经过 ND42 功能化后, ND42-AC 的衍射峰与 HNO_3 -AC 相比,特征衍射峰的位置没有发生变

化,但在 $22.7^\circ, 42.5^\circ$ 处的峰强都有所增加,这说明 ND42 成功的键合在多孔炭的表面,并使多孔炭的有序结晶性增强。纯 PANI 在 $18.9^\circ, 25.5^\circ$ 左右出现了 2 个相对明显的衍射峰,但衍射峰强度较弱,宽度较大,这说明 PANI 是部分结晶的^[33],并且其结晶度较低。当苯胺在 HNO_3 -AC 和 ND42-AC 上聚合后,所得复合材料的 XRD 谱图与纯 PANI 相似,但没有出现对应于 HNO_3 -AC 和 ND42-AC 的衍射峰, PANI- HNO_3 -AC 和 PANI-c-AC 的特征衍射峰出现在 19.1° 及 25.7° ,这说明 ND42 对多孔炭表面有机改性和强氧化剂引发苯胺的接枝包覆对纯 PANI 的晶体结构基本没有影响,同时也说明多孔炭的存对 PANI 的结晶能力影响不大。在苯胺聚合过程中,当 PANI 吸附、沉积在多孔炭的表面时,由于多孔炭大的比表面积和强的吸附力以及 PANI 和多孔炭之间相互作用的存在,限制了 PANI 高分子链的运动和生长。随着复合材料中多孔炭的含量增加,复合材料中对应于 PANI 的特征衍射峰 ($19.1^\circ, 25.7^\circ$) 位置没有明显的变化但先减弱后逐渐增加,这说明 PANI 是接枝包覆在多孔炭的表面,随着复合材料中多孔炭的含量增加, PANI 含量相对的减少,在多孔炭表面形成的包覆层厚度逐渐减小。

(4) PANI-c-AC 复合材料合成机理。

通过以上分析,可推导出具有共价键连接的 PANI-c-AC 复合材料的合成机理如图 6 所示。

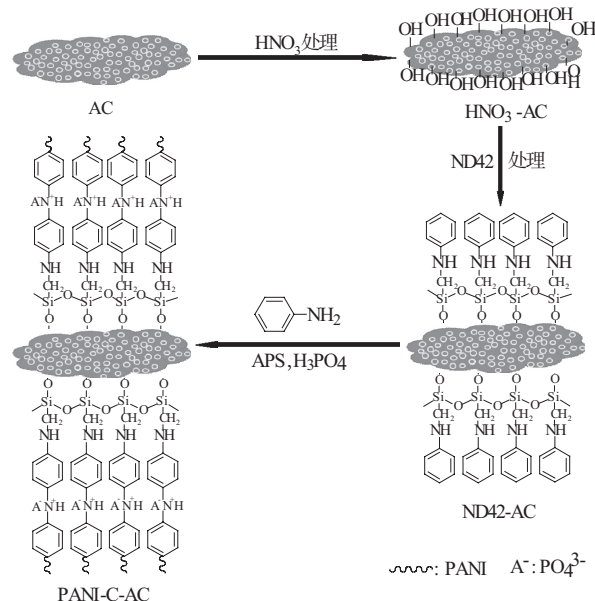


图 6 具有共价键连接的 PANI-多孔炭复合材料合成机理示意图

多孔炭经过 16% 硝酸溶液处理后,炭材料的表面含有丰富的羧基和羟基^[34],可以与 ND42 水解后的羟基缩合,使偶联剂以化学键接枝在炭材料的表

面。另外, ND42 分子上活性苯胺基团又可以和苯胺单体进行共聚反应,使磷酸掺杂 PANI 原位接枝在炭材料的表面,形成具有共价键连接的牢固均匀包覆层。

2.3 共价键形成对于 PANI-c-AC 复合材料电化学性能的影响

图 7 与图 8 分别为相同 AC 用量下,有无共价键连接的 PANI-AC 两个试样在不同扫描速率 5, 10, 20 mV/s 下的循环伏安曲线 (图 7a、图 8a), 不同的电流密度 1, 2, 5 A/g 下的恒流充放电曲线 (图 7b、图 8b)。比较图 7 与图 8 可知,两种复合材料都兼具 PANI 的法拉第赝电容特性及炭材料的双电容特性。但图 8 中的氧化还原峰相对明显得多,分别在 -0.1 V , 0.2 V 与 0.4 V 有三个还原峰,而在 0.1 V , 0.3 V 及 0.6 V 有三个氧化峰,对应于 PANI 的全氧化态/中间掺杂态,中间掺杂态/还原态的氧化还原特征峰。循环伏安曲线的面积越大,说明复合材料的比容量也越大。而无共价键连接的复合材料循环伏安曲线变形较大,恒流充放电曲线中放电时间短,说明其充放电可逆性差,循环稳定性差 (见图 7)。共价键连接的复合材料不仅拥有较大的比容量 (在 1 A/g 电流密度下达 393.3 F/g),且曲线的形状变形较小,更接近矩形,说明电化学性能更接近理想的电容行为,具有优异的循环稳定性。

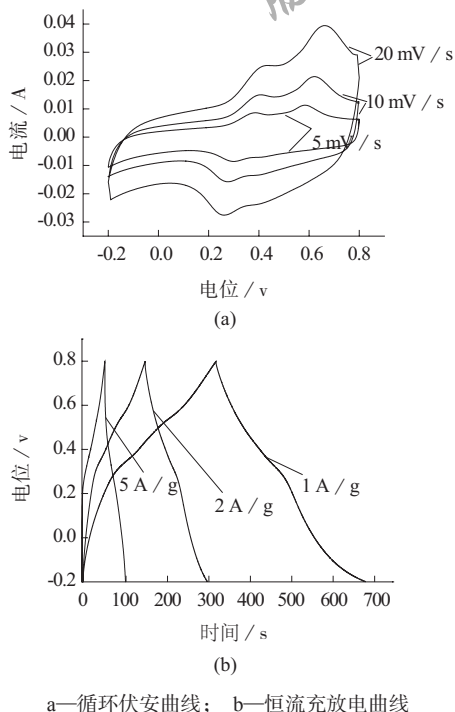


图 7 PANI-AC 的循环伏安和恒流充放电曲线图

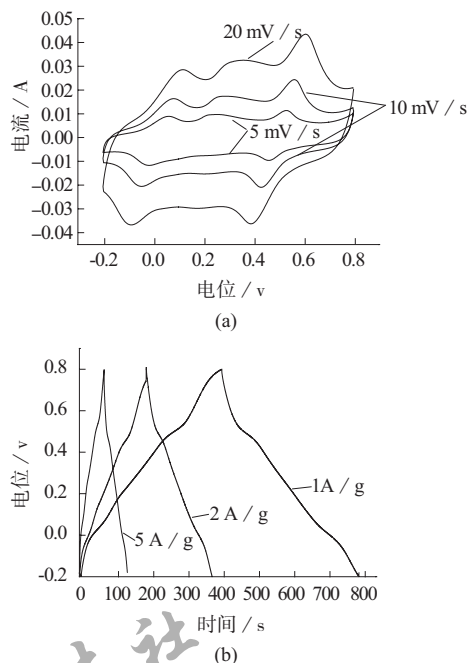


图 8 PANI-c-AC 的循环伏安和恒流充放电曲线图

将两种复合材料在不同电流密度下的比电容值作曲线如图 9 所示。由图明显可见共价键连接的试样 PANI-c-AC 储能密度优于无共价键连接的 PANI-AC。尤其当电流密度提高后,无共价键连接的 PANI-AC 比电容数值下降更快。

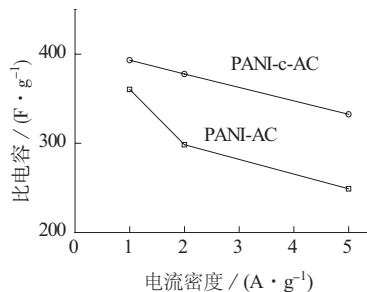


图 9 在不同电流密度下有无共价键连接的 PANI-AC 材料比电容值

基于共价键链接的 PANI-c-AC 复合材料,其比电容远优于纯 PANI (较大电流密度时)、AC 以及基于表面吸附复合的 PANI-AC 电极材料。充分说明基于共价键链接设计构筑杂化材料是提高复合电极材料能量密度的一个有效手段。基于共价键结合策略,将具有骨架稳定性的炭材料与具有较高赝电容的导电 PANI 材料有效而牢固地结合,两种材料之间的相互作用增强,会形成更大的 π 电子离域体系,使两相间的电子传递也由链间跳跃模式转变为链内的直接传导,进而大幅度提高电极材料的性能。

3 结论

采用化学氧化法将苯胺在 AC 表面原位聚合而

制备出具有共价键连接的 PANI-AC 复合材料,主要研究了 AC 的用量、AC 与 PAN 间共价键的形成,对于复合材料的电化学性能影响。通过元素分析、FESEM, FTIR, XRD、电化学工作站等分析测试手段对产物进行分析与表征,所得结论如下:

(1) 当 AC 用量为苯胺单体的 20% 时,所得 PANI-AC 复合材料中 PANI 以微纤均匀分布在 AC 表面,且复合材料电容性能最好。

(2) ND42-AC 与苯胺单体共聚,生成了有共价键结合的 PANI-c-AC 复合材料。该共价键的形成,有利于 PANI 与 AC 复合材料的电容性能提高。

参考文献

- [1] Deng Yuanfu, Xie Ye, Zou Kaixiang, et al. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 4(4):1 144-1 173.
- [2] Yu Pingping, Zhang Zhiming, Zheng Lingxia, et al. A novel sustainable flour derived hierarchical nitrogen-doped porous carbon / polyaniline electrode for advanced asymmetric supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(20):160 111 1.
- [3] Elkady M F, Shao Y, Kaner R B. Graphene for batteries, supercapacitors and beyond[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1:160 33.
- [4] 蔡江涛,付世启,张亚婷,等. 酚醛树脂基高度有序介孔炭材料的合成及其电容性能研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9):27-32.
Cai Jiangtao, Fu Shiqi, Zhang Yating, et al. Synthesis and capacitance performance of phenolic resin-based highly ordered mesoporous carbon materials[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):27-32.
- [5] Du Pasquier A, Laforgue A, Simon P, et al. A nonaqueous asymmetric hybrid $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / poly (fluorophenylthiophene) energy storage device[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(3):A302-A306.
- [6] Rudge A, Raistrick I, Gottesfeld S, et al. A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 1994, 39(2):273-287.
- [7] Ryu K S, Kim K M, Park N G, et al. Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2002, 103(2):305-309.
- [8] Pandolfo A G, Hollenkamp A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2006, 157(1):11-27.
- [9] Talbi H, Just P E, Dao L H. Electropolymerization of aniline on carbonized polyacrylonitrile aerogel electrodes: applications for supercapacitors[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33(6):465-473.
- [10] 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.
- [11] He Xiaojun, Li Ruchun, Qiu Jieshan, et al. Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template[J]. Carbon, 2012, 50(13):4 911-4 921.
- [12] Chang Weimin, Wang Chengchun, Chen Chuhyung. Plasma-induced polyaniline grafted on carbon nanotube-embedded carbon nanofibers for high-performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2016, 212:130-140.
- [13] Fan Xiaorong, Yan Xiaodong, Yu Yunhua, et al. Phosphorus groups assisted growth of vertically oriented polyaniline nanofibers on N / P co-doped carbon nanofibers for high-performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2016, 216:355-363.
- [14] Gao Biaofeng, Zhou Haitao, Yang Jianhong. Hierarchically porous carbons derived from polyaniline by "nanotubes seeding" for high-performance ionic liquid-based supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016.
- [15] Simotwo S K, DelRe C, Kalra V. Supercapacitor electrodes based on high-purity electrospun polyaniline and polyaniline-carbon nanotube nanofibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(33):21 261-21 269.
- [16] Song Xianli, Guo Jixi, Guo Mingxi, et al. Freestanding needle-like polyaniline-coal based carbon nanofibers composites for flexible supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2016, 206:337-345.
- [17] Miao Fujun, Shao Changhu, Li Xinghua, et al. Freestanding hierarchically porous carbon framework decorated by polyaniline as binder-free electrodes for high performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2016, 329:516-524.
- [18] Gupta V, Miura N. Polyaniline / single-wall carbon nanotube (PANI / SWCNT) composites for high performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(4):1 721-1 726.
- [19] Guo Fengjiao, Mi Hongyu, Zhou Jiapan, et al. Hybrid pseudocapacitor materials from polyaniline@multi-walled carbon nanotube with ultrafine nanofiber-assembled network shell[J]. Carbon, 2015, 95:323-329.
- [20] Wang Yonggang, Li Huiqiao, Xia Yongyao. Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance[J]. Advanced Materials, 2006, 18(19):2 619-2 623.
- [21] Tan Yongtao, Ran Fen, Kong Lingbin, et al. Polyaniline nanoparticles grown on the surface of carbon microspheres aggregations for electrochemical supercapacitors[J]. Synthetic Metals, 2012, 162(s 1-2):114-118.
- [22] Horng Y Y, Lu Y C, Hsu Y K, et al. Flexible supercapacitor based on polyaniline nanowires / carbon cloth with both high gravimetric and area-normalized capacitance[J]. Journal of Power Sources,

- 2010, 195(13):4418-4422.
- [23] Wang Kai, Zhao Pu, Zhou Xiaomo, et al. Flexible supercapacitors based on cloth-supported electrodes of conducting polymer nanowire array / SWCNT composites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(41):16373-16378.
- [24] Sivakkumar S R, Wan J K, 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]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2):1062-1068.
- [25] Xu Jingjing, Wang Kai, Zu Shengzhen, et al. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage[J]. ACS Nano, 2010, 4(9):5019.
- [26] Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K, et al. Supercapacitors based on conducting polymers / nanotubes composites[J]. Journal of Power Sources, 2006, 153(2):413-418.
- [27] Zhou Yingke, He Benlin, Zhou Wenjia, et al. Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(2):257-262.
- [28] Zhou Yi, Qin Zongyi, Li Li, et al. Polyaniline / multi-walled carbon nanotube composites with core-shell structures as supercapacitor electrode materials[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(12):3904-3908.
- [29] 申振, 戴亚堂, 张欢, 等. 微孔炭 / 聚苯胺纳米线复合材料的制备及其电化学电容性能[J]. 精细化工, 2012, 29(12):1181-1185.
- [30] Zhou Yingke, He Benlin, Zhou Wenjia, et al. Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(2):257-262.
- [31] 韩严和, 全燮, 薛大明, 等. 活性炭改性研究进展[J]. 环境工程学报, 2003, 4(1):33-37.
- [32] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [33] Li Xingwei, Wang Gengchao, Li Xiaoxuan, et al. Surface properties of polyaniline / nano-TiO₂ composites[J]. Applied Surface Science, 2004, 229(1):395-401.
- [34] 贾建国, 李闯, 朱春来, 等. 活性炭的硝酸表面改性及其吸附性能[J]. 炭素技术, 2009, 28(6):11-15.
- [11] 蔡红珍, 柏雪源, 高巧春, 等. 稻壳及硅烷添加量对木塑复合材料力学性能的影响[J]. 农业工程学报, 2007, 23(11):176-179.
- [10] Jabbar A, Militký J, Wiener J, et al. Nanocellulose coated woven jute / green epoxy composites: Characterization of mechanical and dynamic mechanical behavior[J]. Composite Structures, 2017, 161:340-349.
- [12] 申振, 戴亚堂, 张欢, 等. 微孔炭 / 聚苯胺纳米线复合材料的制备及其电化学电容性能[J]. 精细化工, 2012, 29(12):1181-1185.
- [13] Shen Zhen, Dai Yatang, Zhang Huan, et al. Synthesis of microporous carbon / polyaniline nanowire composites and their electrochemical capacitive performance[J]. Fine Chemicals, 2012, 29(12):1181-1185.
- [14] Han Yanhe, Quan Xie, Xue Daming, et al. Advance of research on modified activated carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2003, 4(1):33-37.
- [15] Weng Shifu, Xu Yizhuang. Fourier transform infrared spectroscopy analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [16] Jia Jianguo, Li Chuang, Zhu Chunlai, et al. Surface modification and adsorption property of activated carbon by HNO₃[J]. Carbon Techniques, 2009, 28(6):11-15.
- [17] Cai Hongzhen, Bai Xueyuan, Gao Qiaochun, et al. Influences of rice hull and silane contents on the mechanical properties of wood plastic composites[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(11):176-179.

(上接第16页)

jute fibers on the interfacial adhesion in poly(lactic acid) / jute fiber biocomposites[J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(2):266-274.

[10] Jabbar A, Militký J, Wiener J, et al. Nanocellulose coated woven jute / green epoxy composites: Characterization of mechanical and dynamic mechanical behavior[J]. Composite Structures, 2017, 161:340-349.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2016 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 17 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 2004~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元/套。

2. 2000~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2016 年 17 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3300 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款

户名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>