

聚苯胺/改性活性炭复合电极材料的制备 及其电容性能研究

刘永强¹ 邵水源^{1*} 杜珣涛²

(1.西安科技大学材料科学与工程学院,西安 710000;2.明阳智慧能源集团股份公司,中山 528400)

摘 要 通过改变有机酸与无机酸的配比研究合成高电导率聚苯胺的最佳条件,使用硝酸对活性炭进行改性,测定活性炭的沉降质量和活化指数并筛选出吸附性能最佳的改性活性炭,将最佳工艺条件下合成的聚苯胺与改性活性炭进行复合制备了聚苯胺/改性活性炭复合电极材料。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和电化学性能测试对复合电极材料的结构和性能进行表征和研究。结果表明:用质量分数 3% 的硝酸改性的活性炭掺杂聚苯胺,二者的相容性最好,且改性活性炭含量为 25.5% (质量分数) 时,制备的复合电极材料比电容最大,为 282F/g,比纯聚苯胺的比容量(210F/g)增加了 34.3%。电化学性能测试表明,聚苯胺/改性活性炭复合电极材料内阻小,阻抗高,电容性能优良。

关键词 聚苯胺,改性活性炭,掺杂,复合电极材料

Preparation of PAN/modified AC composite electrode material and its capacitive performance

Liu Yongqiang¹ Shao Shuiyuan¹ Du Xuntao²

(1.School of Materials Science and Engineering,Xi'an University of Science and Technology,
Xi'an 710000;2.Mingyang Intelligent Energy Group Co.,Ltd.,Zhongshan 528400)

Abstract The optimal conditions for the synthesis of high-conductivity polyaniline were studied by changing the ratio of organic acids to inorganic acids.The PAN/modified AC composite electric material was prepared by combining the synthesized PAN with modified AC under the best technology.The structure and performance of the material were characterized and studied by X-ray diffraction,scanning electron microscopy,and electro chemical performance testing. The results shown that;the activated carbon modified with nitric acid with a mass fraction of 3% was doped with polyaniline,the two had the best compatibility,and the specific capacitance of the prepared material was 25.5% (mass fraction) of the modified activated carbon.The maximum was 282F/g,which had a specific capacity (210F/g) increase of 34.3% compared to pure polyaniline.Electrochemical performance tests shown that the composite had small internal resistance,high impedance and excellent capacitance performance.

Key words polyaniline(PAN),modified activated carbon(AC),doping,composite electrode material

电极材料是决定超级电容器性能的主要指标,超级电容器^[1]的电极材料分为多孔碳材料、金属氧化物和导电聚合物三类。目前应用于电化学电容器的导电聚合物主要有聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等。聚苯胺具有良好的化学稳定性、快速的脱掺杂能力、导电性和高赝电容储能特性,且廉价容易制备,近年来成为超级电容器电极材料的研究热点^[2]。随着电容器的快速发展,单一的导电聚合物电极材料已不能满足市场需求,掺杂其他导电材料以提升电极材料

的综合性能成为趋势,将聚苯胺与其他导电材料复合以提高聚苯胺的比电容并改善其电化学性能的方法备受关注^[3]。本研究通过调节有机酸(磺基水杨酸)和无机酸(硫酸)的配比,合成出最大产率及最佳导电性能的聚苯胺;再通过调节硝酸的浓度对活性炭进行改性,通过氧化改性增加活性炭表面的孔状结构数量;最终通过机械掺杂制备了聚苯胺/改性活性炭复合电极材料。与纯聚苯胺及单一的活性炭电极相比,复合电极材料的比电容得到明显提升。

作者简介:刘永强(1994-),男,硕士研究生,研究方向为环保型液体硅橡胶。

联系人:邵水源(1960-),男,高级工程师,从事高分子材料加工制备工作。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

苯胺,天津天泰精细化学试剂厂;过硫酸铵,天津市福晨化学试剂厂;磺基水杨酸(SSA),天津市天力试剂厂;硫酸(H_2SO_4),洛阳昊华化学试剂厂;丙酮,洛阳昊华化学试剂厂;硝酸(HNO_3),洛阳昊华化学试剂厂,上述试剂均为分析纯。活性炭,天津市红岩试剂厂。

电子分析天平(TG328B型),上海良平仪器有限公司;磁力搅拌器(DF-101S型),河南予华仪器有限公司;高速搅拌器(D90-24型),杭州仪表电机有限公司;干燥箱(DHG-9053A型),上海天平仪器厂;超声分散器(KQ2200DE型),昆山市超声仪器有限公司;压片机(DY-20型),天津市科器高新技术公司;电阻率仪(GM-II型),中科院煤化所;电化学工作站(CS350型),上海甄明科学仪器有限公司;红外光谱分析仪(Spectmn GX型),美国 Perkin Elmer;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6460LV型),日本 Hitachi 公司;X射线衍射仪(XRD,D/max-2500型),北京理化赛思科技有限公司。

1.2 聚苯胺的合成

按体积比 1:5 量取丙酮和去离子水,按配比称取一定量的 SSA 和 H_2SO_4 ,配成 250mL 的混合溶液置于容量瓶中,量取 200mL 混合液并加入 9.4mL 苯胺,在超声分散器中超声分散 30min,直至溶液变成无色透明,将无色透明溶液加入到三口烧瓶中搅拌。在剩余的 50mL 混合液中加入 4.15g 过硫酸铵和 0.54g 重铬酸钾,用磁力搅拌器搅拌 15min,将搅拌均匀的混合液在 1h 内逐滴加入到三口烧瓶中,反应温度控制在 10°C 左右。整个反应过程持续约 8h 左右。反应结束后,将反应物反复抽滤洗涤数次,于 60°C 真空干燥箱中干燥得到块状聚苯胺,经研磨得到粉状聚苯胺。

影响反应的因素有多种,但是氧化剂用量对聚苯胺的产率和电导率影响最大^[4]。使用控制变量法,在 H_2SO_4 浓度为 1mol/L 条件下,通过改变 SSA 和 H_2SO_4 的配比考察适宜的反应条件。SSA 与 H_2SO_4 的摩尔比直接影响聚苯胺的产率^[5],SSA 与 H_2SO_4 摩尔比不同条件下聚苯胺的产率见表 1。从表 1 可以看出:随着 SSA 和 H_2SO_4 摩尔比的增加,聚苯胺产率明显提高;当 SSA 和 H_2SO_4 摩尔比为 2.5:10 时,合成的聚苯胺电导率为 0.758S/cm,

产率高达 80.7%。为此选择电导率最高的聚苯胺进行后续实验。

表 1 SSA 与 H_2SO_4 摩尔比不同条件下聚苯胺的产率

$n(\text{SSA}):n(\text{H}_2\text{SO}_4)$	电导率/($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	产率/%
1:10	0.410	41.2
1.5:10	0.531	51.5
2:10	0.623	58.8
2.5:10	0.758	80.7
4:10	0.547	67.4

1.3 活性炭的表面氧化改性方法

活性炭的表面氧化改性主要是用合适的氧化剂在适当的温度下,对其表面官能团^[6]进行氧化处理,使活性炭表面基团含氧量增加,含氮官能团含量减少,增强其表面的极性,也有利于聚苯胺与活性炭的复合。

活性炭的预处理:取 80°C 干燥 24h 的恒重活性炭若干,与蒸馏水按照体积比 1:20 的比例在烧杯中微沸搅拌 30min。冷却后过滤,再加入蒸馏水重复上述操作 3 次,然后于 95°C 烘箱中烘干至恒重。

活性炭的表面氧化改性^[7]:在氧化温度 100°C 条件下,使用质量分数分别为 0%,3%,6%,9%,12%的 HNO_3 对活性炭进行改性。首先把水浴锅温度调至 80°C ,称取经过预处理的干燥活性炭样品 10g,将其放入水浴锅烧杯中,磁力搅拌器搅拌,用分液漏斗滴加配制好的一定浓度的 HNO_3 溶液 50mL,在 15min 内滴加完毕。然后于 100°C 充分反应 2h,冷却过滤后,于 120°C 干燥 4h 至恒重。

活化指数^[8]是评价活性炭改性效果的重要指标,活化指数的测试步骤如下:将 15mL 去离子水加入 50mL 分液漏斗中,再加入改性活性炭 1.5g,摇匀后置于铁台上放置 10min。将沉淀于底部的活性炭放入 50mL 烧杯中进行抽滤,于 110°C 真空干燥箱中烘干 3h 至恒重,计算活化指数,结果见表 2。

表 2 改性活性炭的活化指数

$w(\text{HNO}_3)/\%$	沉降质量/g	活化指数/%
0	0.9245	61.4
3	1.3128	87.5
6	1.2055	80.2
9	1.1796	78.5
12	1.1045	73.9

由表 2 可以看出,用质量分数 3%的 HNO_3 改

性的活性炭,其活化指数最高(达到 87.5%),因此吸附性能最强。

1.4 聚苯胺/改性活性炭复合电极材料的制备

将电导率最高的聚苯胺粉末和活化指数最高的改性活性炭粉末置于密闭高速搅拌器搅拌均匀。在分析天平上称取适量的聚苯胺/改性活性炭复合物,放入玛瑙研钵中^[9]充分研磨,研磨完成后,烘干、密封、备用。将复合物、粘结剂聚四氟乙烯、导电剂乙炔黑按照质量比 80:10:10 混合,放入玛瑙研钵中搅拌均匀,加入适量无水乙醇,搅拌至黏糊状。将黏糊状混合物均匀涂覆在泡沫镍表面,为了方便测试,涂覆面积统一为 1cm^2 ,待黏糊状混合物表面干燥后,将其放入真空烘箱抽真空继续干燥,干燥温度设为 85°C ,干燥时间为 6h。干燥之后取出,用铝箔包裹好,放入压片机进行压片,调节压力为 10MPa,保压时间为 50s,得到聚苯胺/改性活性炭复合电极材料,密封储存。为提高待测复合电极材料与电解质的浸润程度并尽可能地排除其他外在因素对电极材料的影响,在进行电化学测试之前将复合电极材料置于 1mol/L NaNO_3 电解液中浸渍 0.5h。

2 结果与讨论

2.1 活性炭 SEM 分析

改性前后活性炭的 SEM 图(放大 4000 倍)见图 1。由图可以看出:未改性活性炭其表面比较光滑,凹凸状结构很少,孔径结构也比较少;用质量分数 3% 的 HNO_3 改性后,活性炭表面凹凸状结构明显增加,较改性之前表面孔隙增加,比表面积明显增加,因此更有利于与聚苯胺的复合。

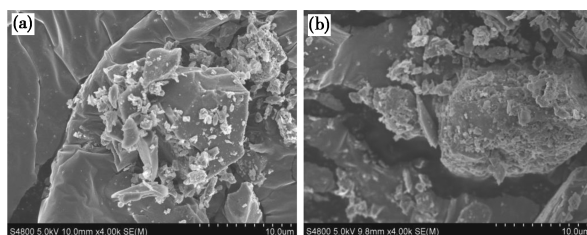


图 1 改性前后活性炭的 SEM 图(放大 4000 倍)

[(a)未改性;(b)用质量分数 3% 的 HNO_3 改性]

2.2 聚苯胺/改性活性炭复合电极材料结构表征

2.2.1 XRD 分析

聚苯胺/改性活性炭复合电极材料的 XRD 谱图见图 2。由图可以看出:聚苯胺/改性活性炭复合电极材料在衍射角 $2\theta = 11.20^\circ, 20.50^\circ, 26.30^\circ, 28.90^\circ$ 处均出现衍射峰;在 $2\theta = 11.20^\circ$ 处的衍射峰

较为尖锐,这是由于改性后的活性炭表面带有酸性基团,导致复合电极材料的某些部分具有一定的结晶性;而在 $2\theta = 28.90^\circ$ 处出现衍射峰交叠现象,说明该复合电极材料具有一定的规整度和有序性。

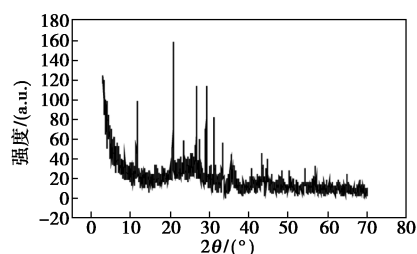


图 2 聚苯胺/改性活性炭复合电极材料的 XRD 谱图

2.2.2 SEM 分析

图 3 为纯聚苯胺、聚苯胺/改性活性炭复合电极材料(改性活性炭掺杂量为 25.5%,质量分数,下同)的 SEM 图(放大 10000 倍)。由图 3(a)可以看出,纯聚苯胺主要以颗粒状聚集在一起,颗粒大小分布不均,粒径在 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。由图 3(b)可以看出,聚苯胺/改性活性炭复合电极材料的颗粒粒径比纯聚苯胺颗粒明显增大,而且颗粒大小分布更加不均匀,颗粒直径大于 $5\mu\text{m}$,说明聚苯胺与改性活性炭的相容性较好,复合效果显著。

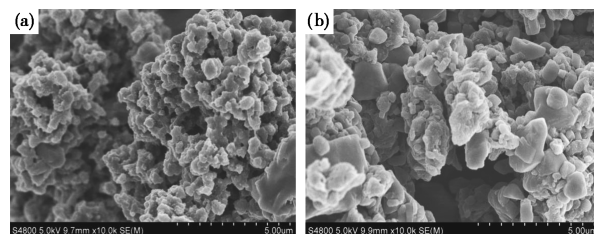


图 3 纯聚苯胺(a)、聚苯胺/改性活性炭复合电极材料(改性活性炭质量分数为 25.5%)(b)的 SEM 图(放大 10000 倍)

2.3 电化学性能研究

2.3.1 交流阻抗测试

为了考察电极材料内部电子传输的难易程度,使用电化学工作站频率 $102\sim 105\text{Hz}$ 条件下对改性活性炭掺杂量为 9%、14.5%、20%、25.5% 和 31% 的聚苯胺/改性活性炭复合电极材料进行交流阻抗测试,交流阻抗谱图见图 4。

从图 4 可以看出:改性活性炭掺杂量不同的聚苯胺/改性活性炭复合电极材料其交流阻抗谱图的曲率半径不同;其中改性活性炭掺杂量为 25.5% 的复合电极材料的曲率半径最小,带电粒子在复合材料和电解质之间的传输相对于改性活性炭掺杂量为

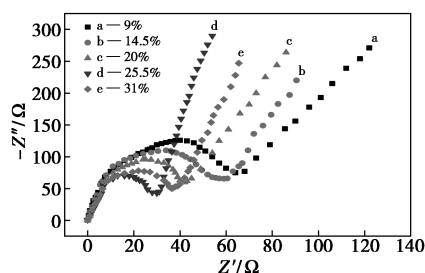


图 4 改性活性炭掺杂量不同的聚苯胺/改性活性炭复合电极材料交流阻抗谱图

注: Z' 为组成电极交流阻抗的实部; $-Z''$ 为组成电极交流阻抗的虚部。

9%、14.5%、20%和31%的复合电极材料而言更容易,说明该复合电极材料的内阻最小;由阻抗曲线低频部分可以看出,改性活性炭掺杂量为25.5%的复合电极材料其倾斜程度相比其他材料的倾斜程度更大,说明该复合电极材料阻抗曲线的扩散电阻最小,电容性最好。综合上述分析可知,改性活性炭掺杂量为25.5%的复合电极材料电化学性能最优。

2.3.2 扫描速率对电化学性能的影响

使用电化学工作站,在扫描电压 $-0.3 \sim 0.8\text{V}$ 、扫描速率 10mV/s 、 15mV/s 、 20mV/s 、 25mV/s 条件下,对聚苯胺/改性活性炭复合电极材料进行循环伏安扫描,考察扫描速率对复合电极材料电化学性能的影响(见图5)。

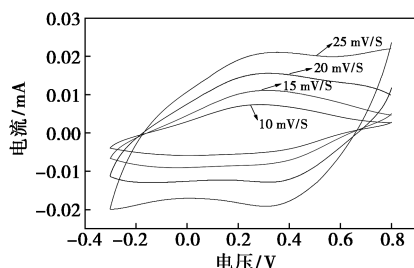


图 5 扫描速率对聚苯胺/改性活性炭复合电极材料电化学性能的影响

从图5可以看出:聚苯胺/改性活性炭复合电极的极化电流随着扫描速率的提高而增大,说明聚苯胺/改性活性炭复合电极材料的电阻较小,具有较好的功率性能;当扫描速率小于 20mV/s 时,循环伏安曲线在 0.2V 处出现明显的氧化还原峰,说明复合电极材料主要以聚苯胺的赝电容性能为主。当扫描速率提高到 20mV/s 时,复合电极材料的循环伏安曲线出现了新的形状,此时复合电极材料具有双电容的矩形特性和赝电容的峰型特征,这是聚苯胺与改性活性炭共同作用的结果。随着扫描速率的继续

增大,聚苯胺/改性活性炭复合电极材料的可逆性变差。因此选择扫描速率 20mV/s 进行后续电化学性能研究。

2.3.3 循环伏安测试

在扫描电压 $-0.3 \sim 0.8\text{V}$ 、扫描速率 20mV/s 条件下,使用电化学工作站对改性活性炭、纯聚苯胺、聚苯胺/改性活性炭复合电极材料进行循环伏安扫描,其循环伏安曲线图见图6。从图可以看出:改性活性炭的循环伏安曲线最接近矩形,这是由于纯活性炭的内阻比较小,可以瞬间获得较大的极化电流,对电荷的贮存以双电层储能机理为主,双电层储能机理为物理储能,活性炭没有发生化学储能反应;纯聚苯胺的循环伏安曲线在 0.2V 处出现了氧化还原峰,原因是测试过程中聚苯胺从还原态转变为中间态,再从中间态转变为氧化态,这是典型的赝电容特性;改性活性炭与聚苯胺的掺杂比例会直接影响极化电流的宽度,聚苯胺/改性活性炭复合电极材料循环伏安曲线形状明显扩宽,这是改性活性炭和聚苯胺共同作用的结果。

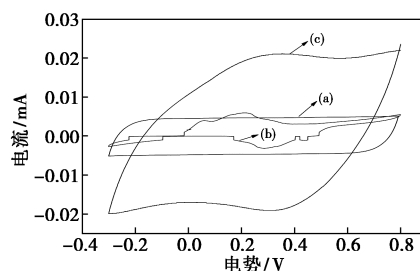


图 6 改性活性炭(a)、纯聚苯胺(b)、聚苯胺/改性活性炭复合电极材料(c)的循环伏安曲线图

根据循环伏安曲线中的峰值电流和峰值电压,可以计算出比电容。比电容计算公式如下:

$$C_s = \frac{\int_{V_a}^{V_c} I(V) dV}{m v (V_c - V_a)} \quad (1)$$

式中, C_s 为比电容, F/g ; v 为扫描速率, mV/s ; V_c 、 V_a 为扫描的电位窗口, V ; I 为循环伏安扫描时的响应电流密度, A/cm^2 (电极面积约为 1cm^2); m 为电极中活性物质的质量, g ; V 为扫描电压, V 。

根据式(1)计算出改性活性炭的比电容为 139F/g ,纯聚苯胺的比电容为 210F/g ;改性活性炭质量分数为25.5%的聚苯胺/改性活性炭复合电极材料的比电容为 282F/g 。

由计算结果及结构表征可知,聚苯胺/改性活性炭复合电极材料的电容性得到明显提升,活性炭的

表面氧化改性增强了与聚苯胺的相容性,使得复合更为有效。要充分发挥并优化2种材料电容性质和机械性质的协同作用,获得具有良好电容性质的电极材料,需要继续探索提高复合材料相容性的方法。掺杂其他金属离子、两性分子等也是提升复合电极材料电容性能的有效方法。除此之外,多元掺杂是新能源领域发展的一大趋势,如何提高多种复合基体的相容性以充分发挥各组分的协同作用仍然是超级电容器电极材料研究过程中亟待解决的问题。

2.3.4 恒流充放电性能测试

超级电容器具有快速充放电性能,使用电化学工作站在电压 $-0.3\sim 0.8\text{V}$ 、电流密度为 0.2A/g 、 0.5A/g 、 1.0A/g 、 3.0A/g 、 5.0A/g 条件下,对聚苯胺/改性活性炭复合电极材料的充放电性能进行测试,其恒流充放电曲线图见图7。由图可以看出,放电开始时电压迅速下降,然后缓慢下降,这是电极的电容和内阻作用的结果。对于聚苯胺/改性活性炭复合电极材料而言,由于法拉第赝电容和双电层电容共同作用,使得复合电极材料同时具有法拉第电荷转移和双电层电荷转移的特性,从而导致放电持续时间更长。在高电流密度下,氧化还原反应的速度较慢,电容随电流密度的增加而缓慢降低。复合电极材料在不同电流密度下的充电/放电曲线图显示出三角形性质,并且具有近乎对称的轮廓,这是双电层电容作用的结果,轻微的不对称性是法拉第赝电容特性引起的。

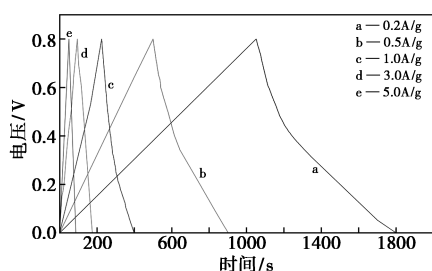


图7 聚苯胺/改性活性炭复合电极材料恒流充放电曲线图

3 结论

(1)以SSA和 H_2SO_4 为原料合成聚苯胺,当SSA与 H_2SO_4 摩尔比为1:4时,合成的聚苯胺产率

为80.7%,电导率为 0.758S/cm ,产率和电导率均最大。

(2)使用质量分数不同的 HNO_3 对活性炭进行改性,用质量分数3% HNO_3 改性的活性炭其孔隙率明显提高。

(3)XRD及SEM分析表明,改性活性炭的孔隙率明显增加,聚苯胺/改性活性炭复合电极材料的规整度和有序性较好,表明聚苯胺与改性活性炭复合效果非常显著。

(4)改性活性炭比电容为 139F/g ,纯聚苯胺比电容为 210F/g ,掺杂质量分数25.5%的改性活性炭制备的聚苯胺/改性活性炭复合电极材料其比电容为 282F/g ,比电容得到明显提高,提升率为34.3%。

(5)电化学性能测试结果表明,改性活性炭表现出典型的双电层电容特性,聚苯胺表现出典型的赝电容特性,二者复合作为电极材料是可行的。

参考文献

- [1] 黄晓斌,张熊,韦统振,等.超级电容器的发展及应用现状[J].电工电能新技术,2017,36(11):63-70.
- [2] Rudge A, Davey J, Raistrick I, et al. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors [J]. J Power Sources, 1994, 47: 89-107.
- [3] 黄震雷,丛文博,张宝宏.聚苯胺/活性炭复合材料电容性能研究[J].应用科技,2007,34(3):57-60.
- [4] 毛定文,田艳红.掺锂聚苯胺/活性炭超级电容器电极材料的制备及电性能[J].北京化工大学学报:自然科学版,2007,34(6):612-615.
- [5] 卢文华,李定国,熊杰,等.化学氧化法合成聚苯胺的导电性与产率研究[J].材料开发与应用,2012,28(6):30-35.
- [6] 冒爱琴,王华,谈玲华,等.活性炭表面官能团表征进展[J].应用化工,2011,40(7):1266-1270.
- [7] 李仁贵,苗小丽,邓正华.表面修饰活性炭的电容器电极[J].电源技术,2003,27(3):308-310.
- [8] 刘成,高乃云,黄廷林.活性炭的表面化学改性研究进展[J].净水技术,2005,24(4):50-52.
- [9] 李祥,郑峰,罗援,等.超级电容器活性炭/ MnO_2 复合电极材料的制备及性能[J].材料导报,2018,32(12):1949-1954.

收稿日期:2018-10-19

修稿日期:2019-12-03