

# 掺锂聚苯胺/活性炭超级电容器电极材料的制备及电性能

毛定文 田艳红\*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 采用苯胺在改性活性炭表面原位聚合的方法,合成了掺锂的超级电容器用聚苯胺/活性炭复合电极材料。用扫描电镜(SEM)研究了掺杂前后该复合材料的形态。在 6 mol/L KOH 溶液中,以 Hg/HgO 电极为参比电极对电极材料进行循环伏安、恒流充放电、交流阻抗等电化学性能的测试,考察了掺杂锂盐后作为超级电容器的电极材料的电极性能。结果表明,掺杂锂盐后的复合电极材料的比容量有很明显的提高,由未掺杂锂时的 372 F/g 提高到 466 F/g。多次循环充放电后电容量的保留率也得到显著的提高。

**关键词:** 超级电容器; 聚苯胺; 活性炭; 锂

**中图分类号:** TM53

## 引言

超级电容器(supercapacitor)是近年来出现的一种新型高能量存储元件,具有高功率密度、高循环寿命、快速充放电性能好等优点,作为 21 世纪的友好能源越来越受到人们的重视<sup>[1]</sup>。根据储能机理的不同,超级电容器可分为两类:一类是基于高比表面积材料与溶液间界面双电层原理的双电层电容器;另一类是基于二维或准二维材料表面的欠电位沉积或氧化还原过程的法拉第准电容器。多孔炭材料以化学性能稳定、比表面积和孔结构可以控制、原料价格较低等特点成为超级电容器的首选电极材料<sup>[2-5]</sup>,但是由于其结晶性较差,导电性能不良而限制其容量的提高。聚苯胺(PANI)等导电聚合物以其廉价、稳定、容易制备等优点成为超级电容器电极材料的研究焦点。聚苯胺超级电容器是以法拉第准电容的方式来储存电荷的,由于在其充放电过程中发生高度可逆的氧化还原反应而产生很大的准电容。

目前已有人报道了以苯胺和活性炭复合、苯胺与碳纳米管复合以及 Ru、Ir 等掺杂的聚苯胺膜为电

极材料的超级电容器<sup>[2-4]</sup>。但是关于掺杂锂盐对聚苯胺/活性炭(PANI/AC)复合材料的电容行为的影响却未见报道。本文采用活性炭材料并通过掺杂锂盐探究了锂离子对聚苯胺/活性炭复合电极材料电极性能的影响,获得了放电容量较高的超级电容器用电极材料,且所制得电极材料的电容量保留率也得到显著的提高。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

活性炭(AC),比表面积 936 m<sup>2</sup>/g,溧阳活性炭联合加工厂;苯胺,分析纯,天津市标准科技有限公司;过硫酸铵,分析纯,天津大学化工实验厂;泡沫镍,型号 231-34,长江力元新材料股份有限公司;聚四氟乙烯(PTFE),山东济南三爱氟化工有限责任公司;乙炔黑,上海荣仲实业有限公司;盐酸(36.8%),氯化锂,分析纯,北京化工厂。

### 1.2 掺锂的 PANI/AC 复合材料的制备

量取一定体积的盐酸溶液,稀释到 50 mL。然后称取一定量的氯化锂,溶解于上述稀盐酸溶液中,溶液按体积比 3:2 分成 2 份,其中一份加入一定量的活性炭,超声震荡 1 h,再加入苯胺,继续震荡 1 h。另外一份溶液加入氧化剂过硫酸铵。在 0℃ 时将 2 份溶液混合,搅拌,反应 8 h,然后温度保持在 0℃ 左右。静置 12 h 后离心分离,烘干,备用。

### 1.3 复合物的微观结构和性能测试

用扫描电镜(S-4500,日本 Hitachi)观察掺杂前

收稿日期: 2007-03-16

第一作者: 女,1981 年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: tianyh@mail.buct.edu.cn

后复合电极材料的微观形貌。

将 PTFE、乙炔黑、活性炭/ 聚苯胺复合物按 5 : 20 (质量比) 的比例混合, 以去离子水和乙醇为溶剂, 搅拌均匀。其中 PTFE 为粘接剂, 乙炔黑为导电剂。然后涂敷到泡沫镍上, 烘干至恒重。压片, 并裁成尺寸为 20 mm × 20 mm 的极片, 待测。

采用美国 Princeton Applied Research 的 Potentiostat/ Galvanostat 仪 (263A 型) 及 5210EC 锁相放大器进行活性炭电极的循环伏安及交流阻抗特性的测试。该测试体系为三电极系统, 以待测电极材料为工作电极, 对电极为面积比测试电极稍大的同种材料电极, 参比电极为 Hg/ HgO 电极。循环伏安的扫描速率为 2 mV/ s, 电解液为 6 mol/ L 的 KOH 溶液。交流阻抗测试频率范围 0.1 ~ 100 kHz, 振幅为 5 mV。

采用武汉市金诺电子有限公司的 LAND 电池测试系统 (2001A 型) 进行 PANI/ AC 复合材料电极的充放电性能测试。该测试为三电极系统, 以待测电极材料为工作电极, 对电极为面积比测试电极稍大的同种材料电极, 参比电极为 Hg/ HgO 电极, 电解液为 6 mol/ L 的 KOH 溶液。充放电电流密度 300 mA/ g, 充放电电压范围 0 ~ 0.7 V。并由此计算电极材料的比容量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的微观形貌

图 1 是掺杂前后复合材料的 SEM 照片, 其中图 1 (a)、(c) 给出了未掺杂锂时材料的表面形态, 图 1 (b)、(d) 给出了有锂掺杂时材料的表面形态。从图 1 (b)、(d) 中可以看出反应过程中掺杂锂盐的 PANI/ AC 样品中聚苯胺在活性炭表面分布相对比较均匀, 而且在活性炭颗粒之间出现了纤维状连接的聚苯胺 (箭头指示处)。从放大 6 万倍的图 1 (c)、(d) 中发现, 未掺杂锂时活性炭表面的聚苯胺为致密的网状结构, 掺杂锂后, 聚苯胺为纳米级的颗粒状结构, 颗粒大部分都堆砌在活性炭表面。

### 2.2 复合电极材料的电性能

**2.2.1 循环伏安特性** 循环伏安是一种常用的研究电极过程的方法。图 2 是在 6 mol/ L 的 KOH 溶液中测得的两种样品的循环伏安曲线图。从图 2 中可以看出, 两种样品都有一对氧化还原峰, 表现了法拉第反应特性。氧化还原峰出现是由于复合材料中的聚苯胺在扫描过程中发生电化学反应如电荷转

移, 质子加成—脱出, 阴离子掺杂—去掺杂等等, 从而也产生了一个响应电流, 这也表明聚苯胺具有一定的电化学活性。掺杂锂盐后复合电极材料产生的响应电流比没有锂盐掺杂的复合材料产生的响应电流要大, 这说明了掺锂后的复合电极材料的电化学活性要比未掺杂锂时的复合材料的电化学活性大, 这也是导致掺锂 PANI/ AC 样品比容量增加的原因。

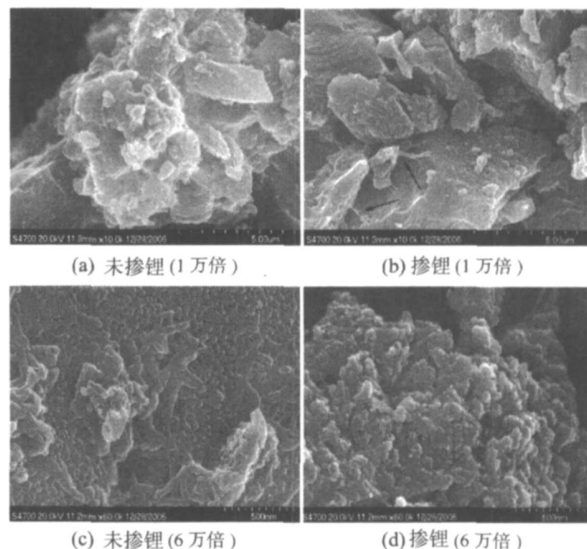


图 1 复合电极材料的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of composite samples

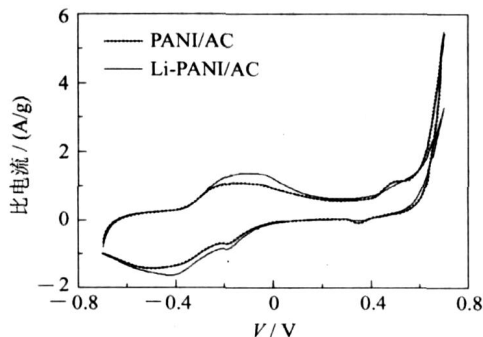


图 2 掺锂前后复合电极材料的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Li-doped PANI/ AC and PANI/ AC composites

**2.2.2 恒流充放电性能** 表 1 给出的是在酸浓度为 2.0 mol/ L 时, 纯活性炭和掺杂锂盐前/ 后复合材料的恒流充放电得到的电极材料比容量。从表 1 可以看出, 经过锂盐掺杂后的电极材料的比容量提高很多, 由无锂掺杂时的 372 F/ g 提高到 466 F/ g, 提高了近 25.3 %。而且制得的复合材料的比容量比纯的活性炭材料的比容量都有很显著的提高。

表 1 掺杂 Li 对 PANI/AC 复合材料容量的影响

Table 1 Effect of Li-doping on the capacitance of PANI/AC composites

| 样品                      | $m(\text{PANI})$ | $m(\text{AC})$ | 比容量/(F/g) |
|-------------------------|------------------|----------------|-----------|
| AC                      |                  |                | 239       |
| PANI/AC <sup>*</sup>    | 1.2              | 1              | 372       |
| 掺锂 PANI/AC <sup>*</sup> | 1.1              | 1              | 466       |

\* 按  $n_{\text{碳}}:n_{\text{苯胺}}:n_{\text{过硫酸铵}}=6:2:1$  制备的复合材料,其中  $n_{\text{碳}}$  为活性炭中碳原子的物质的量

图 3 为纯活性炭、PANI/AC 和掺锂 PANI/AC 在 6 mol/L KOH 溶液中的测试得到的恒流充放电曲线。纯活性炭在充放电的过程中,在电极-电解质界面层仅发生离子的吸附和脱附过程,而没有任何的化学反应,因而其充放电曲线为直线,表现为典型的双电层电容行为。从图 3 可以看出,PANI/AC 和掺锂 PANI/AC 的充放电曲线都近似为三角形,说明所制得的复合材料具有较好的电容特性,尤其是掺杂锂盐后的复合电极材料的充放电曲线几乎是直线,显示更好的电容特性。未掺杂锂盐的聚苯胺/活性炭复合材料的充放电时间较短,比容量小,可能是复合材料的电化学活性不是很高,聚苯胺的准电容和活性炭材料的双电层电容都没有得到很好的发挥,而且制得的电极片中聚四氟乙烯粘结剂的含量较高,导致电极电阻过大从而也影响了电极材料的比容量。掺杂锂盐后的复合材料相同循环次数时充放电时间明显变长,比容量得到了提高,可能是因为复合材料中的聚苯胺的电化学活性高(从循环伏安图中可以看出),其准电容得到较大的发挥。一般说来,在相同的电极面积下,法拉第准电容是双电层电容的 10~100 倍左右,这样一来,聚苯胺准电容的较

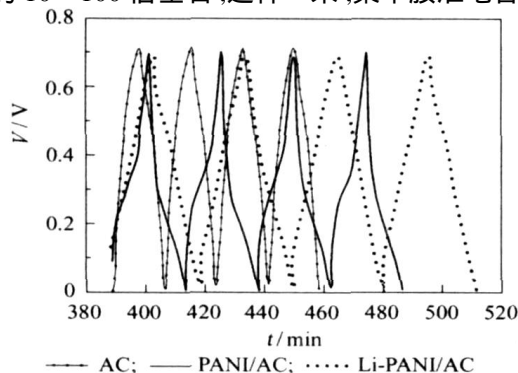


图 3 纯活性炭和掺杂锂盐前后复合材料的恒流充放电曲线

Fig. 3 Galvanostatic charge-discharge curves for the PANI/AC composite and pure AC

大发挥对复合材料的总电容贡献大,从而导致了掺锂 PANI/AC 复合材料的比容量的提高。

2.2.3 电化学阻抗 电化学交流阻抗法是用小幅度交流信号扰动电解池,观察体系在稳态时对抗动跟随的情况<sup>[5]</sup>。聚苯胺/活性炭复合材料的阻抗性质与聚苯胺的合成条件,聚苯胺在活性炭表面的形貌和覆盖率等有关,所以其交流阻抗谱图也较为复杂<sup>[6-7]</sup>。图 4 是对样品 PANI/AC、掺锂 PANI/AC 复合电极材料作交流阻抗分析所得到的 Nyquis 图。从图 4 可以看出,复合材料的电极阻抗谱图是由高频时圆弧和低频时的直线组成。高频时圆弧的大小表明反应电阻的大小,低频区域出现的直线是电极具有电容特性的表现,对于聚苯胺/活性炭复合材料电极,电容一方面来自碳材料表面的双层电容,另一方面是聚苯胺表现出来的法拉第准电容。掺锂 PANI/AC 在高频段的圆弧半径比样品 PANI/AC 要小些,这表明掺锂 PANI/AC 的反应电阻较样品 PANI/AC 的反应电阻小,这可能是掺杂金属锂盐后提高了整个体系的均匀性和流动性,从而改善体系的电荷传输行为;另外锂离子的掺杂可能会在 PANI 分子链间形成连续的不规则片断结构,这些连续的不规则片断结构已被证明有利于 PANI 载流子的传输<sup>[8]</sup>。这就导致了掺杂锂盐后的复合材料的电容较高。

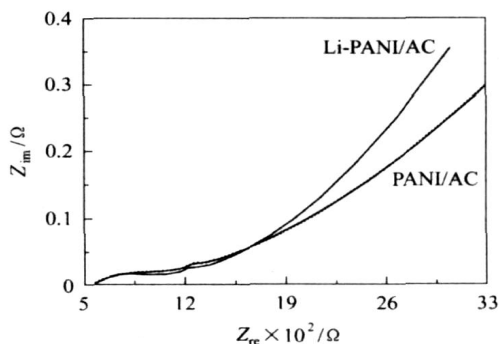


图 4 复合电极材料的交流阻抗 Nyquis 谱图

Fig. 4 Nyquist impedance spectra of electrodes

2.2.4 充放电次数对电极电容量的影响 图 5 是掺杂锂盐前后的 PANI/AC 的比容量随着充放电循环次数变化的关系图。从图 5 可以看出,两种样品比容量最终都趋于稳定,但有锂盐参加反应的样品的比容量随着循环次数的增加,下降的较慢,电容性能比样品 PANI/AC 要稳定,20 多次循环后电容量保持率为 95.5%,而样品 PANI/AC 的电容量保持率仅为 89%。

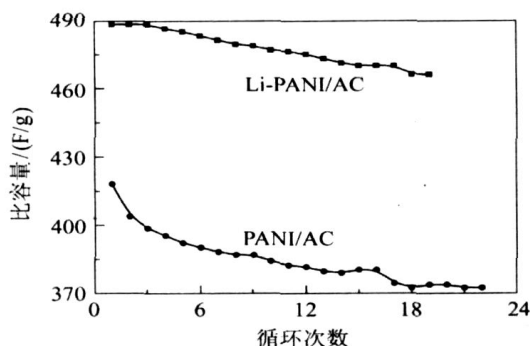


图 5 复合电极材料比电容量与循环次数关系

Fig. 5 Relationship between cycle number and specific capacitance of composites

### 3 结论

经过锂盐掺杂后的复合电极材料 PANI/ AC 的比电容量有了较大的提高,随循环次数的增加其电容量稳定性也得到提高,20 多次充放电循环后,电容保持率为 95.5 %。

#### 参考文献:

- [1] 戴贵平,刘敏,王茂章,等. 电化学电容器中炭电极的研究及开发 I. 电化学电容器[J]. 新型炭材料,2002, 17(1): 71 - 79.

- [2] PERNAUT J M, GOULART G. Electrochemical capacitor using polymer/ carbon composite electrode[J]. Journal of Power Sources, 1995, 55(1): 93 - 96.
- [3] 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.
- [4] HU C-C, CHU C-H. Electrochemical and textural characterization of iridium-doped polyaniline films for electrochemical capacitors [J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 65(3): 329 - 338.
- [5] 董绍俊,车广礼,谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 66.
- [6] CHEN W-C, WEN T-C. Electrochemical and capacitive properties of polyaniline-implanted porous carbon electrode for supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2003, 117(2): 273 - 282.
- [7] HU C-C, CHU C-H. Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors of film coverage/ thickness and anions[J]. J Electroanalytical Chem, 2001, 503 (2): 105 - 116.
- [8] DIMITRIEV O P. Doping of polyaniline by transition metal salts: Effect of metal cation on the film morphology [J]. Synth Met, 2004, 142: 299 - 303.

## Use of polyaniline/ activated carbon doped with lithium as an electrode material in supercapacitors

MAO DingWen TIAN YanHong

(College of Materials Science and Technology; Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Polyaniline/ activated carbon (PANI/ AC) composites have been synthesized by in situ polymerization of aniline on the surface of activated carbon. The morphology of the composites was examined by scanning electron microscopy (SEM). The performance of undoped and Li-doped PANI/ AC composites as the electrode in supercapacitors was investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectrometry in 6 mol/L KOH solution using Hg/ HgO as reference electrode. It was found that doping the PANI/ AC composite with Li led to a significant enhancement in capacitance from 372 to 466 F/ g, an increase of 25.3 %. Furthermore, doping with Li led to an increased ability to retain high capacitance after a large number of cycles.

**Key words:** supercapacitor; polyaniline; activated carbon; lithium