http://pmse.scu.edu.cn

Nafion掺杂聚苯胺纳米阵列的构筑及电容性能

左兴萍[1,2]，夏春光[1,2]，雷舒霖[1,2]，王佳代[1,2]，温杰欣[1,2]，付旭东[1,2,3]

（1. 湖北工业大学 材料与化学工程学院 绿色轻工材料湖北省重点实验室，湖北 武汉 430068；2. 湖北工业大学 新材料与绿色制造湖北省引智创新示范基地，湖北 武汉 430068；3. 湖北隆中实验室，湖北 襄阳 441000）

摘要：聚苯胺（PANI）是一种比电容很高的电容材料，但由于其容易团聚导致实际利用率不高。目前提高PANI利用率的方法主要有制备大分子掺杂PANI或构筑PANI纳米阵列结构等。文中采用化学聚合法构筑了Nafion掺杂聚苯胺纳米阵列电容材料，在苯胺浓度为10 mmol/L时所制备的复合材料PANI/Nafion-10性能最佳。PANI/Nafion-10在2 A/g的电流密度时表现出1024 F/g的比电容，纯PANI（PANI-10）比电容仅为714 F/g。

关键词：赝电容器；Nafion掺杂聚苯胺；纳米阵列；比电容

中图分类号：TM53 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）11-0011-07

超级电容器具有比功率高、充电时间短和使用寿命长的优点。根据电极材料的种类，超级电容器可以分为双电层电容器和赝电容器，相比于双电层电容器，赝电容器比能量较高，是研究热点[1,2]。聚苯胺（PANI）是一种常见的赝电容材料，其微观形貌结构对其电化学性能有显著的影响[3]。与无序结构相比，有序结构不仅能增大PANI与电解液之间的接触面积，还能优化离子扩散路径[4]。因此，具备有序纳米结构的PANI则表现出较大的电容和良好倍率性能。另外，有序纳米结构能避免PANI聚集或堆叠的问题，从而提升PANI的循环稳定性[5]。

目前，关于PANI纳米结构有序化的文献报道很多，构筑方法大多数为有序模板法、化学聚合法或电聚合法等。Samapti等通过控制PANI和过氧酸溶液之间的相对浓度来定制氧化钒干凝胶纳米复合材料的纤维和棒状形貌，该纳米复合材料显示出较好的倍率性能[6]。Park等以有序聚氨酯丙烯酸酯纳米颗粒阵列膜为模板制备出具有可控有序纳米形态的3D PANI纳米纤维网膜，并且在10 mV/s的扫速下表现出303 mF/cm^{2}的最大比面积电容[7]。通过Nafion掺杂能够进一步提高聚苯胺的比容量[8]，但目前还未制备出有序结构的Nafion掺杂PANI。

本文通过原位化学聚合法构筑了Nafion掺杂聚苯胺纳米阵列复合材料（Nafion/PANI），较大的电化学接触面积和良好的离子扩散路径改善了PANI的电化学性能。此外，大分子的Nafion离子聚合物作为掺杂剂参与PANI聚合，扩大了PANI相邻分子链的间距从而促进电解质扩散，进一步增大了聚苯胺的利用率[8]。优化后的Nafion/PANI在2 A/g的电流密度下表现出1024 F/g的比电容，高于纯的PANI（714 F/g），并且具有更好的循环稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺（$C_6H_5NH_2$，≥99.5%）、硫酸（H_2SO_4，96%~98%）、过硫酸铵（APS，98%）、氨水（$NH_3\cdot H_2O$，25%~28%）：由国药控股化学试剂公司（上海）提供；高氯酸（$HClO_4$）：70%~72%，由国药集团化学试剂有限公司提供；质量分数5% Nafion醇溶液（D520）：购自杜邦公司（Wilmington, USA）；碳布（Carbon cloth，WOS1002）：购自中国台湾碳能科技公司。

电化学工作站：CHI 760E，购自上海辰华仪器有

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0266
收稿日期：2023-03-12
基金项目：绿色轻工材料湖北省重点实验室暨绿色轻质材料与加工湖北工业大学协同创新中心开放基金（202207B05，202207B02）；大学生创新创业训练计划(202310500015)
通讯联系人：付旭东，主要从事超级电容器和燃料电池研究，E-mail: fuxudong@hbut.edu.cn

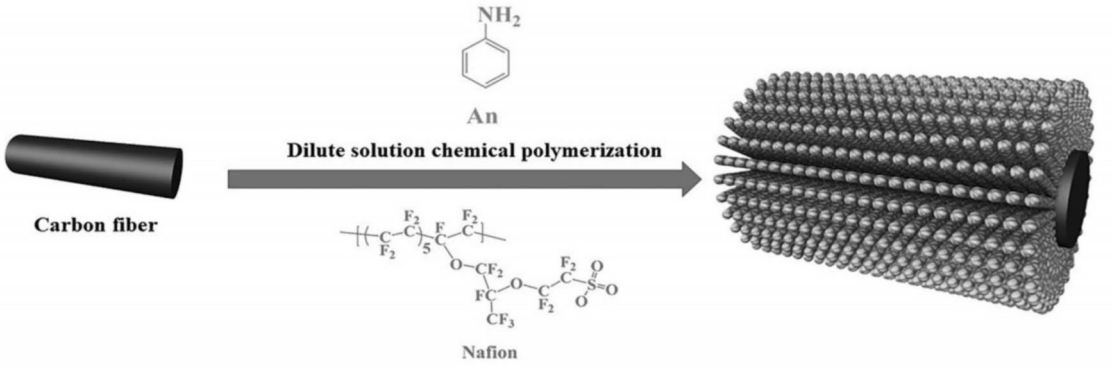


Fig. 1 Schematic diagram of Nafion-doped PANI ordered nanoarrays

限公司。

1.2 Nafion掺杂PANI的制备

首先将93 mg苯胺单体和93 mg质量分数5% Nafion醇溶液(D520)进行超声混合后(苯胺与Nafion质量比为1:0.05)加入到50 mL高氯酸溶液(1 mol/L)中搅拌均匀,标记为溶液A。然后将139.5 mg过硫酸铵(苯胺与过硫酸铵的质量比为2:3)溶解在另一份50 mL的1 mol/L $HClO_4$溶液中,均匀混合后标记为溶液B。待2份溶液温度接近0 °C后,将溶液B与溶液A进行混合,其中苯胺的浓度为10 mmol/L。裁剪数片亲水碳布(只有1 cm×1 cm的有效区域暴露在溶液中)放入混合溶液中,在0 °C保持24 h后取出,用去离子水冲洗干净后将碳布浸泡在0.1 mol/L氨水溶液24 h,使聚苯胺纳米整列脱掺杂,得到样品,标记为Nafion/PANI-10。用相同的方法配制苯胺浓度为5 mmol/L,20 mmol/L和50 mmol/L的溶液,其中过硫酸铵的浓度同比例增加,高氯酸浓度保持不变。样品标记为Nafion/PANI-5,Nafion/PANI-20和Nafion/PANI-50。将碳布浸泡在未添加Nafion的10 mmol/L苯胺溶液进行纯PANI聚合,作为对照样,样品命名为PANI-10。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征和化学元素分析:采用扫描电子显微镜(SEM,SU8010,日本Hitachi)表征样品的微观形貌,通过导电胶将样品粘到样品台上进行测试,加速电压为3.0 kV。利用能谱分析仪(EDS,Energy Dispersive Spectrometer)对样品的C,N,O,F和S元素进行分析。

1.3.2 化学结构分析:利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR,TENSOR II,德国Bruker)进行红外扫描,采用KBr压片法,扫描范围为400~4000 cm^{-1}。利用拉曼光谱(Raman,XploRA PLUS)进一步分析样品官能团,测试波长范围为400~3000 cm^{-1},激发波长为532 nm。

1.3.3 电化学性能测试:在三电极体系中,采用电化学工作站对样品进行电化学性能测试,包括循环伏安(CV)测试、恒电流充放电(GCD)测试和电化学阻抗谱(EIS)测试。以上测试均在常温的0.5 mol/L H_2SO_4溶液中进行。待测样品(电化学活性面积为1 cm^2)、石墨片和饱和甘汞电极(SCE)分别是工作电极、对电极和参比电极。CV和GCD测试的电势范围均为−0.2~0.8 V (vs. SCE)。EIS测试是在开路状态下进行,扰动电压幅值为5 mV,频率范围为0.01~100 kHz。样品的比电容由GCD的放电曲线计算,如式(1)

$$C_s=\frac{It}{Um} \tag{1}$$

式中:C_s——工作电极的质量比电容,F/g;I——放电电流,A;t——放电时间,s;U——放电曲线的电压,V;m——工作电极上活性材料的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构分析

如Fig.1所示,有序纳米线阵列结构Nafion掺杂PANI聚合在亲水碳布的碳纤维表面上。亲水性碳布表面上丰富的羧基能为PANI的聚合提供大量的活性位点[9]。经过足够长的聚合时间,碳纤维表面上会缓慢生长出高度有序的PANI纳米线阵列结构。

Fig.2是碳布和Nafion掺杂聚苯胺纳米阵列的SEM图像。在低倍率下(Fig.2(c~f)),可观察到有团聚体吸附在Nafion掺杂聚苯胺纳米阵列表面,且随着苯胺和Nafion浓度增加,团聚体增多。在高倍率下,PANI-10 ,Nafion/PANI-5和Nafion/PANI-10样品的PANI纳米阵列都均匀地生长在碳纤维上(Fig.2(b_1, c_1, d_1))。当苯胺和Nafion的浓度太高时(Fig.2(e_1, f_1)),纳米阵列逐渐变短且趋于向薄膜结构转变。

此外,Fig.3揭示了Nafion/PANI-10的C,N,O,F和

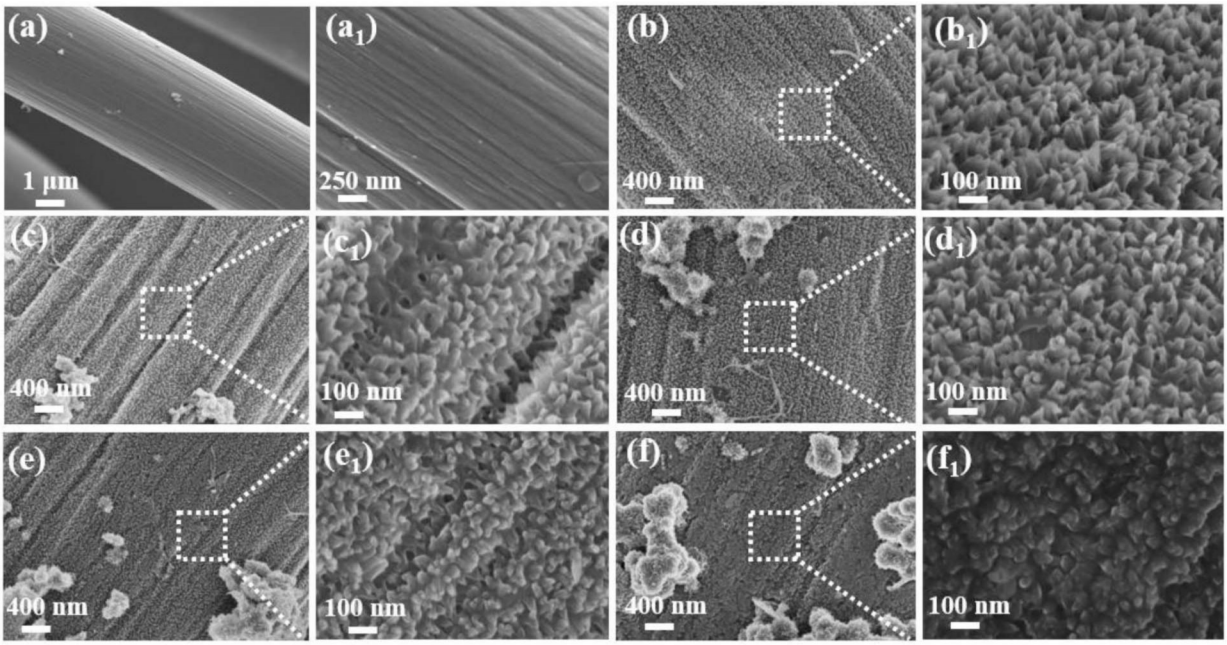


Fig. 2 SEM images of (a, a_1)carbon cloth, (b, b_1)PANI-10, (c, c_1)Nafion/PANI-5, (d, d_1)Nafion/PANI-10, (e, e_1)Nafion/PANI-20, and (f, f_1)Nafion/PANI-50

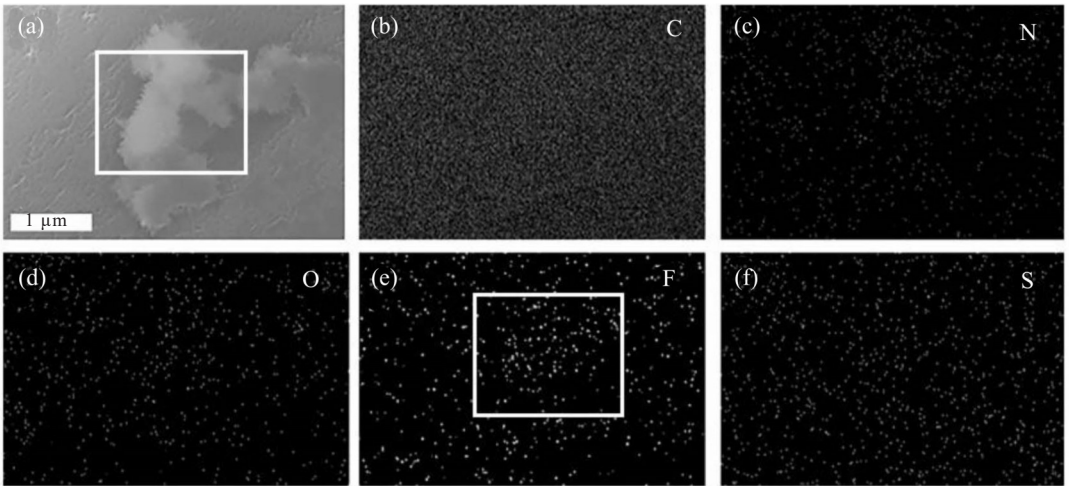


Fig. 3 (a)SEM images of Nafion/PANI-10; (b~f) distribution of C, N, O, F and S elements

S元素分布状况。Nafion特有的F和S元素在大部分区域都有均匀分布(Fig.3(e, f)),表明Nafion成功掺杂到PANI纳米阵列结构中。而F元素在颗粒团聚体上(Fig.3(e))聚集更多,表明该区域存在更多的Nafion。

Fig.4(a)的FT-IR光谱揭示了PANI-10和Nafion/PANI-10的官能团信息。在这2个样品中,1592 cm^{-1}和1504 cm^{-1}的特征峰分别归属于醌环和苯环的C=C伸缩振动,1306 cm^{-1}和1242 cm^{-1}的特征峰分别归属于芳香族仲胺的C—N拉伸和极化态的C—N^+拉伸振动。这些官能团的出现说明PANI成功聚合[4]。对于Nafion/PANI-10,在1053 cm^{-1}和1378 cm^{-1}处的特征峰分别归属于Nafion中SO_3^{2-}基团的对称拉伸和—CF_2—骨架振动[8]。如Fig.4(b)的Raman光谱所示,在PANI-10和Nafion/PANI-10中均出现了对应于PANI的峰。但Nafion/PANI-10在744 cm^{-1}和1318 cm^{-1}出现的特征峰分别对应于Nafion中对称和非对称—CF_2—拉伸振动,在1410 cm^{-1}的峰与C—C拉伸振动相关[10]。FT-IR和Raman光谱都证明Nafion参与PANI聚合,Nafion

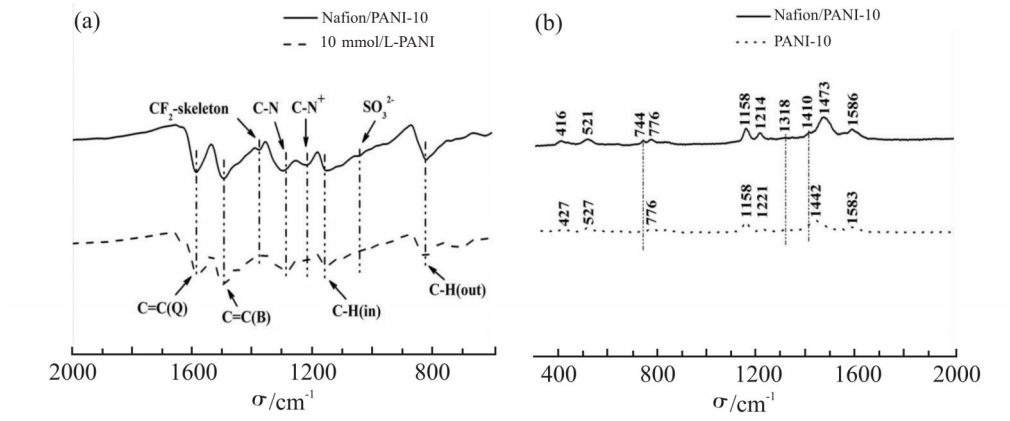


Fig. 4 (a)FT-IR and (b)Raman spectra of PANI-10 and Nafion/PANI-10

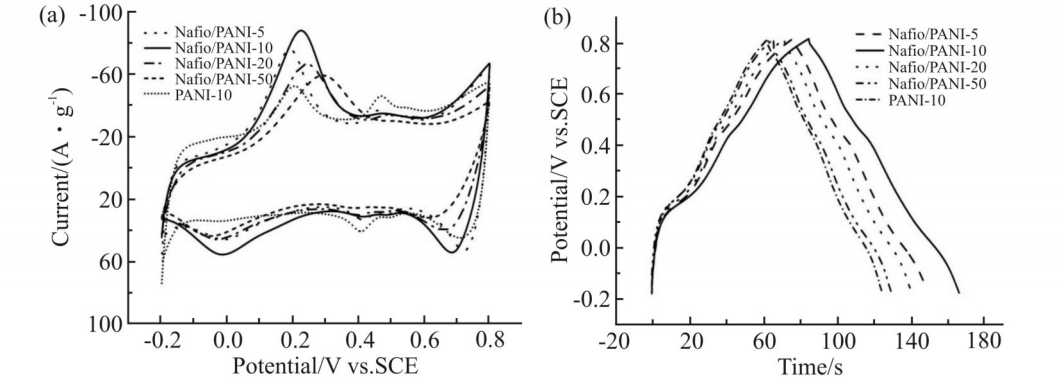


Fig. 5 Electrochemical performance based on PANI-10, Nafion/PANI-5, Nafion/PANI-10，Nafion/PANI-20, Nafion/PANI-50
(a): CV curves at 50 mV/s; (b): GCD curves at 10 A/g

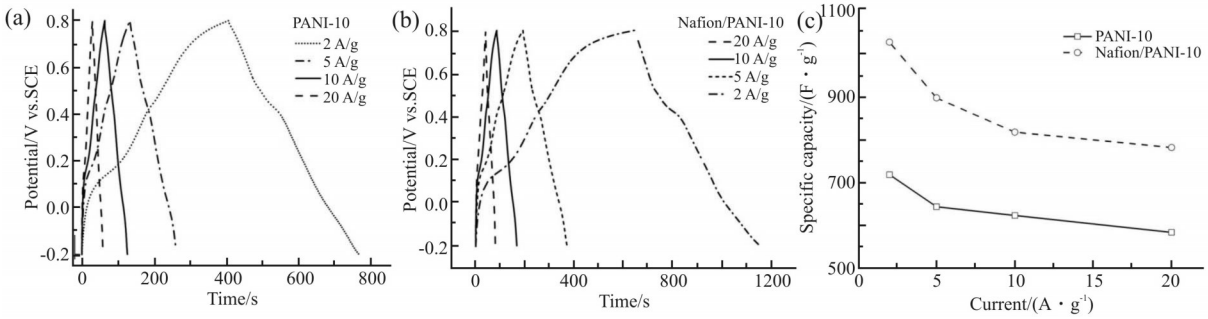


Fig. 6 (a, b)GCD curves and (c)rate performance of PANI-10 and Nafion/PANI-10 at different current densities

掺杂PANI被成功制备。

2.2 电化学性能分析

各样品分别在0.5 mol/L H_2SO_4溶液中进行了GCD和CV测试来研究5种样品的电化学性能。如Fig.5(a)所示，所有样品的CV曲线都出现PANI特有的2对氧化还原峰，在0 V和0.2 V的峰是还原态PANI和中间态PANI的相互转变，在0.45 V的氧化还原峰则是中间态PANI和过氧化态的相互转变[11]。另外，Nafion/PANI-10的CV曲线面积比其他样品的都大，表明该样品的比电容更大。为了进一步比较各组样品的比电容，Fig.5(b)展示了样品Nafion/PANI-5，Nafion/PANI-10，Nafion/PANI-20，Nafion/PANI-50和PANI-10的GCD曲线，截取放电曲线数据后采用式(1)计算得到的各组样品的比电容依次为742 F/g，816 F/g，694 F/g，642 F/g和622 F/g。与PANI-10相比，所有Nafion掺杂PANI样品的比电容都较大，这说明掺杂Nafion可

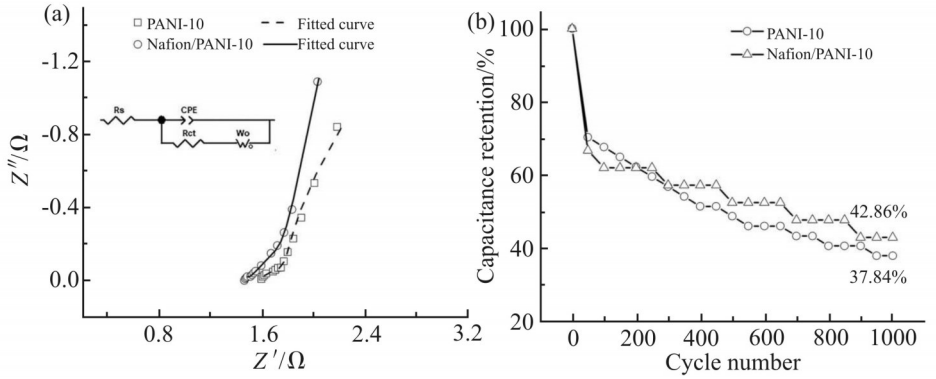


Fig. 7 (a)EIS curves of PANI-10 and Nafion/PANI-10 after 1000 cycles; (b)cycling stability of PANI-10 and Nafion/PANI-10 at the current density of 10 A/g

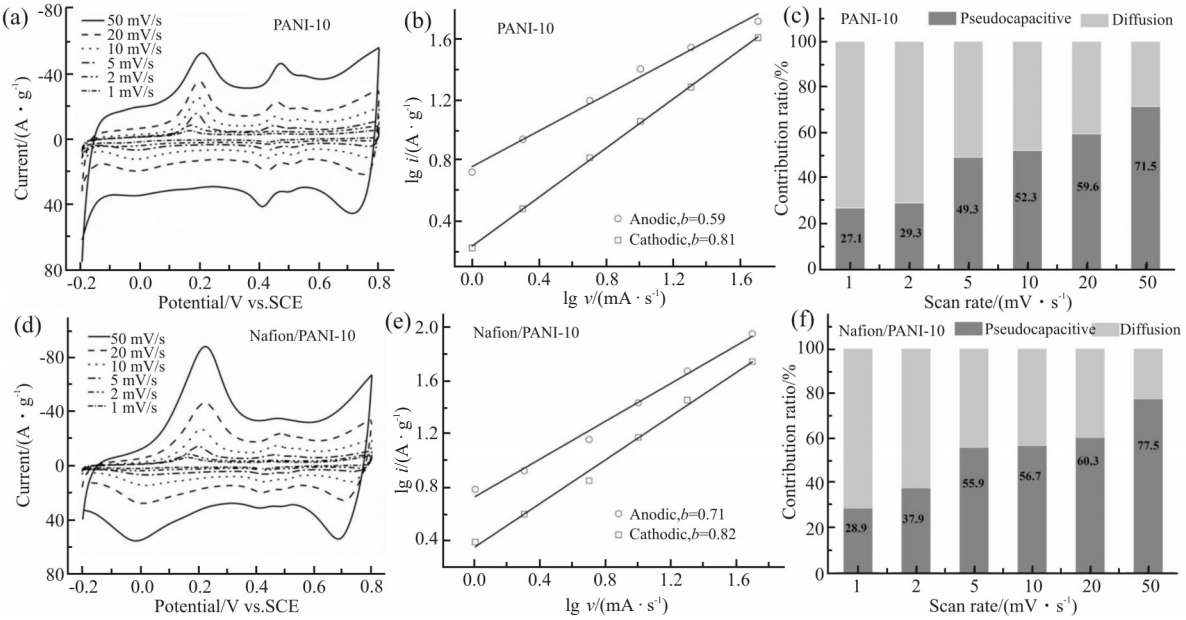


Fig. 8 (a, d)CV curves of PANI-10 and Nafion/PANI-10 at different scan rates; (b, e)lg *i* vs. lg *v* curves corresponding to redox peaks of CV curves at 0.2 V and 0.7 V; (c, f)contribution ratios of pseudocapacitance and diffusion-controlled capacity at different scan rates

以增大PANI的利用率。同时,在Nafion掺杂的PANI样品中,在苯胺和Nafion的浓度为10 mmol/L时所制备的复合材料性能最佳。

为了进一步比较PANI-10和Nafion/PANI-10的倍率性能,在不同电流密度下对这2种样品进行GCD测试。对比Fig.6(a)和Fig.6(b),Nafion/PANI-10在不同电流密度下的充放电时长都大于PANI-10。在2 A/g的电流密度下,Nafion/PANI-10的比电容高达1024 F/g,其比电容远大于PANI-10(717 F/g)。如Fig.6(c)所示,Nafion/PANI-10的容量保持率为71.2%。

如Fig.7(a)所示,利用EIS分析了电化学性能差异,PANI-10和Nafion/PANI-10的欧姆阻抗分别为1.56 Ω和1.47 Ω。Nafion/PANI-10具有较低的欧姆电阻,这是因为Nafion的引入增加了PANI纳米阵列与电解质的接触面积[8]。Fig.7(b)是PANI-10和Nafion/PANI-10在10 A/g的电流密度下经过1000次循环充放电的稳定性测试。在循环的中后期,Nafion/PANI-10的电容保持率高于PANI-10。在1000次循环充放电后Nafion/PANI-10的电容保持率为42.9%,大于PANI-10(37.8%)。这是因为Nafion可以稳定PANI在充电过程中形成的自由基阳离子[12]。

为了探究纯PANI和Nafion/PANI复合材料的反应动力学,对PANI-10和Nafion/PANI-10进行了多扫速CV测试。Fig.8(a)和Fig.8(d)分别是PANI-10和Nafion/

PANI-10的CV曲线。随着扫速增加，氧化还原峰的位置和CV曲线形状都没有太大变化，这说明纳米阵列结构的PANI-10和Nafion/PANI-10具有良好的稳定性。采用式(2)和式(3)分析了PANI-10和Nafion/PANI-10在不同扫速下的动力学过程[13]

$$i = av^b \quad (2)$$

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (3)$$

式中：i——峰值电流密度，A/g；v——扫描速率，V/s；a和b——可变常数；k_1——赝电容控制的电流密度，A/g；$k_2^{1/2}$——扩散控制的电流密度，A/g。

如Fig.8(b)和Fig.8(e)所示，PANI-10的阴极和阳极电流b值(由式(2)计算)分别为0.59和0.81，Nafion/PANI-10的b值为0.71和0.82。Nafion/PANI-10的b值更大(接近于1)，说明其具有更高的赝电容贡献率，这与由式(3)计算的结果(Fig.8(c,f))一致。这是因为Nafion中磺酸基与PANI氨基间的静电作用扩大PANI相邻分子链间的间距，减缓PANI电极材料的聚集与堆叠，增大了PANI与电解质的接触面积[8]，使更多的PANI分子链参与氧化还原反应。

3 结论

综上所述，本文设计并构筑了一种有序纳米阵列结构的Nafion掺杂PANI。这种有序纳米阵列结构增大了PANI和电解质的接触面积，同时提供了良好的离子扩散路径。大分子的Nafion作为掺杂剂参与PANI聚合，扩大了PANI相邻分子链的间距从而促进电解质扩散，使聚苯胺的利用率进一步增大。该复合材料在2 A/g的电流密度下表现出1024 F/g^{-1}的比电容，远高于纯的PANI(717 F/g)，并且在10 A/g的电流密度下经过1000次循环充放电后Nafion/PANI-10的电容保持率为42.9%，大于PANI-10(37.8%)。因其出色的电化学性能，可以用作为赝电容器电极材料。本工作为设计具有高比电容的导电聚合物电容材料提供了一条新的研究思路。

参考文献：

[1] Choudhary R B, Ansari S, Majumder M. Recent advances on redox active composites of metal- organic framework and conducting polymers as pseudocapacitor electrode material [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 145: 110854.

[2] Khot M, Kiani A. A review on the advances in electrochemical capacitive charge storage in transition metal oxide electrodes for pseudocapacitors [J]. International Journal of Energy Research, 2022,46: 21757-21796.

[3] Xie F, Zhou M, Wang G, *et al*. Morphology - dependent electrochemical performance of nitrogen - doped carbon dots@ polyaniline hybrids for supercapacitors [J]. International Journal of Energy Research, 2019, 439: 7529-7540.

[4] Fu X, Zhang W, Lan B, *et al*. Polyaniline nanorod arrays as a cathode material for high-rate zinc-ion batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3: 12360-12367.

[5] Fu X, Li T, Qi F, *et al*. Designing high electrochemical surface area between polyaniline and hydrogel polymer electrolyte for flexible supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2020, 507: 145135.

[6] Kundu S, Satpati B, Mukherjee M, *et al*. Hydrothermal synthesis of polyaniline intercalated vanadium oxide xerogel hybrid nanocomposites: effective control of morphology and structural characterization [J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41: 3634-3645.

[7] Park S H, Jeong J M, Kim S J, *et al*. Large- area and 3D polyaniline nanoweb film for flexible supercapacitors with high rate capability and long cycle life [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3: 7746-7755.

[8] Fu X, Xia C, Qu J, *et al*. Enhanced specific capacitance and stability of polyaniline by Nafion doping[J]. ChemElectroChem, 2022, 9: e202200312.

[9] Gao S, Mi H, Li Z, *et al*. Porous polyaniline arrays oriented on functionalized carbon cloth as binder- free electrode for flexible supercapacitors [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 848: 113348.

[10] Subramaniam C K, Ramya C S, Ramya K. Performance of EDLCs using Nafion and Nafion composites as electrolyte[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2011, 41: 197-206.

[11] Fu X, Xia Z, Sun R, *et al*. A self-charging hybrid electric power device with high specific energy and power [J]. ACS Energy

Letters, 2018, 3: 2425-2432.

[12] Kim B, Kwon J, Ko J, *et al*. Preparation and enhanced stability of flexible supercapacitor prepared from Nafion/polyaniline nanofiber [J]. Synthetic Metals, 2010, 160: 94-98.

[13] Du Y, Wang X, Sun J. Tunable oxygen vacancy concentration in vanadium oxide as mass-produced cathode for aqueous zinc-ion batteries [J]. Nano Research, 2021, 14: 754-761.

Construction and Capacitance Performance of Nafion Doped Polyaniline Nanoarrays

Xingping Zuo[1,2], Chunguang Xia[1,2], Shuling Lei[1,2], Jiadai Wang[1,2], Jiexing Wen[1,2], Xudong Fu[1,2,3]

(*1. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. China New Materials and Green Manufacturing Innovation Demonstration Base of Hubei Province, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 3. Hubei Longzhong Laboratory, Xiangyang 441000, China*)

ABSTRACT: Polyaniline (PANI) is a kind of capacitive material with high specific capacitance, but it is easy to agglomerate, resulting in low actual utilization. At present, the main methods to improve the utilization of PANI are preparing macromolecular doped PANI or constructing PANI nanoarray structures. In this paper, Nafion- doped polyaniline nanoarray capacitor material was constructed by chemical polymerization method. When the aniline concentration is 10 mmol/L, the composite material (PANI/Nafion- 10) has the best performance. PANI/Nafion- 10 exhibits a specific capacitance of 1024 F/g at a current density of 2 A/g, while pure PANI (PANI-10) exhibits a specific capacitance of only 714 F/g.

Keywords: pseudo capacitor; Nafion-doped polyaniline; nanoarray; specific capacitance