http://pmse.scu.edu.cn

高比容量盐酸掺杂聚苯胺复合电极的制备及储能性

阳 欢[1,2]，王 彪[1,2]，张修远[1]，马安宁[1,2]，田舜公[1]，邓姝皓[1,2]

（1. 中南大学 材料科学与工程学院，湖南 长沙 410083；2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室，湖南 长沙 410083）

摘要：导电聚苯胺(PANI)由于可逆的氧化还原性成为水性锌离子电池正极材料的研究热点。为解决PANI脱掺杂引起的导电性降低和降解造成的不稳定等问题，通常以石墨烯（GR）进行复合改性。但传统的化学氧化法制备的GR/PANI复合材料内部结构不够优异，且聚苯胺常用的掺杂剂（如SO_4^{2-}）因低的质子/质量比而导致比容量不够理想。文中采用电化学聚合方法，在剥离石墨烯表面插层聚合盐酸掺杂的PANI复合电极（G-PANI），采取正交实验确定了最佳制备工艺，并与锌负极组成二次电池，研究了其储能性。得益于石墨烯表面提供的大量活性聚合位点，PANI呈纳米线生长，电极内部PANI与GR有效耦合，构建了稳定的三维纳米导电网状结构，促进了聚苯胺电荷离域，提高了电导率，有效提高了电极能量密度并稳定电极性能。在0.4 A/g放电电流密度下，首次5个循环放电过程展现出355.0 mA·h/g的高平均比容量；1 A/g放电电流密度下也有282.7 mA·h/g的平均比容，较硫酸掺杂聚苯胺电极容量更高，且具备不错的倍率性能。

关键词：聚苯胺；盐酸掺杂；复合电极；高比容量

中图分类号：TM912 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）11-0110-09

水系锌离子电池（ZIBs）因兼具安全、环保、成本低等诸多优点，已成为了未来大规模绿色新型储能设备的一大研究热点[1]。对于ZIBs体系的研究主要集中在正极材料，聚苯胺（PANI）作为一种制备工艺简单的P型导电聚合物，具有高的电化学稳定窗口，经过质子酸掺杂可获得类金属的导电率、电压高，以独特的脱掺杂机制，从一众正极材料中脱颖而出[2]。然而聚苯胺电极难以加工，在循环过程中暴露出了去质子化、体积膨胀及机械降解等问题[3]，极大地限制了其实际应用。因此，研究人员通常将聚苯胺与其他活性材料进行复合，以改善其性能。

碳材料是常用的复合剂，例如碳纤维/聚苯胺[4]、石墨烯/碳纳米管/聚苯胺[5]、氧化石墨烯/聚苯胺[6]等复合材料已被广泛研究。石墨烯因独特的空间结构赋予其极大的表面积、极高的电导率，被视为与聚苯胺复合的理想材料。化学氧化聚合法是目前广泛应用的石墨烯-聚苯胺复合材料制备方法，例如，Liao等[7]通过乳液聚合的方式，以改性石墨烯、苯胺为原料，过硫酸铵为引发剂氧化制得聚苯胺复合材料，石墨烯充当导电网络，展现了良好的电化学性能。然而经化学复合的石墨烯-聚苯胺，在材料内部分布不均会导致聚苯胺分子产生团聚的现象，致使材料性能下降。而优异的电极内部结构是材料能够稳定工作的关键。电化学氧化法具有更明显的优势，王彪等[8]研究表明，电化学剥离的石墨烯表面具有大量的成核位点，能有效诱导聚苯胺呈纳米线状结构于其上聚合，这种结构利于电子传导。因此本文采用电化学方法将两者复合制备出电化学性能更优异的电极。

另一方面，质子酸掺杂剂的选择是聚苯胺电极获得高比容量的另一个重要影响因素。相较于硫酸、高氯酸等，盐酸（HCl）具有高的质子/质量比，对PANI具有强质子化作用，能有效降低PANI的质量，从而提高能量密度[9]；同时，掺杂HCl的聚苯胺能有

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0216
收稿日期：2023-11-15
通讯联系人：邓姝皓，主要从事动力电池及其电池材料研究，E-mail: dengweihuadi@sina.com

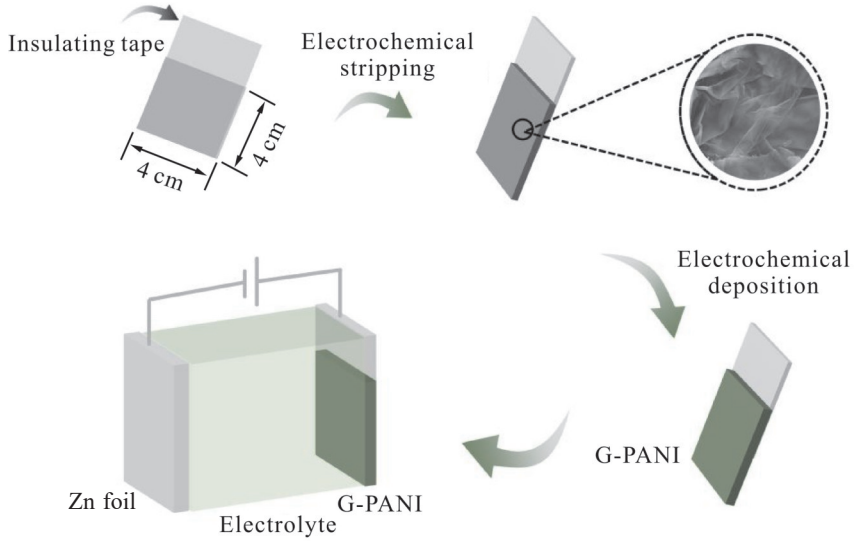


Fig. 1 Preparation process of G-PANI

效促进PANI电荷离域,并且不会破坏聚苯胺的线性结构,可以显著提高聚苯胺的导电性[10]。此外,少量磺基水杨酸共掺杂可以增大链间距,减少链间相互作用,利于聚苯胺电荷离域。

基于以上,本文采取电化学氧化法,通过对石墨纸进行电化学剥离制备出石墨烯,以此为基底电化学插层聚合盐酸-磺基水杨酸共掺杂的聚苯胺,得到聚苯胺/石墨烯复合电极(G-PANI)。开展正交实验探寻最佳电极制备工艺,与锌组装成二次电池进行充放电性能研究。本文旨在进一步开发高比容量的聚苯胺正极材料,探究合适的复合电极制备条件,为导电高聚物作为锌电池正极提供更宽的思路。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

苯胺、磺基水杨酸(SSA)、氯化锌、氯化铵、柠檬酸:均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫酸、盐酸:均为分析纯,株洲市星空化玻有限责任公司;石墨板:上海碳素厂。

X射线衍射分析仪:D/Max2500PC型,日本Rigaku公司;红外光谱分析仪:6700型,美国Nicolet公司;拉曼光谱分析仪:Nicolet iS50型,美国赛默飞世尔科技有限公司;扫描电子显微镜:Tescan Mira3型,TESCAN公司。

1.2　实验方法

1.2.1　*石墨烯的制备*:将厚度2 mm、面积4 cm×4 cm的石墨板浸入0.5 mol/L的稀硫酸溶液中,以石墨板为正极、不锈钢板为负极进行恒电流氧化,在氧化温度25 ℃,时间1 h、电流密度35 mA/cm^2(电压2~3 V)的条件下制成。

1.2.2　*聚苯胺的制备*:配制盐酸-苯胺-磺基水杨酸聚合液,其中苯胺的浓度为0.5 mol/L,SSA的浓度为15 g/L。于恒温水浴锅中,以氧化后的石墨板为正极,不锈钢板为负极,恒电流一步氧化聚合制备得到聚苯胺/石墨烯(G-PANI)电极,颜色为墨绿色。流程图如Fig.1所示。此外,用于对照的硫酸掺杂聚苯胺/石墨烯电极(PGR)的制备工艺条件参数如下:聚合液为1 mol/L硫酸+0.5 mol/L苯胺+15 g/L SSA,聚合电流密度为15 mA/cm^2(电压1~2 V),聚合温度为40 ℃,聚合时间为20 min。

1.2.3　*聚苯胺质量的计算*:预制4 cm×4 cm的石墨板,经氧化剥离得到石墨烯后,烘干称量得到质量m_1。同样条件下,将石墨板氧化剥离得到石墨烯,随后聚合苯胺,烘干电极至质量不发生变化,得到G-PANI复合电极质量m_2,两者质量之差即为放电活性物质的质量,质量为多次测量所得平均值。

1.2.4　*电极制备最佳工艺探究*:根据文献调研及课题组前期积累的经验,本文采取四因素三水平开展

正交实验，因素水平包括盐酸-苯胺比(*C*)、聚合电流密度(*I*)、聚合温度(*T*)和聚合时间(*t*)。正交设计表如Tab.1所示。

Tab. 1 Table of orthogonal experimental design for G-PANI preparation parameters

	C	*I*/(mA·cm^{-2})	*T*/℃	*t*/min
1	4∶1	12	40	15
2	5∶1	15	50	20
3	6∶1	18	60	25

1.2.5 电极充放电性能评价：将正交实验制备的G-PANI电极与锌负极组装成电池，室温浸入2 mol/L氯化锌+0.5 mol/L氯化铵+18 g/L柠檬酸钠电解液中，采用EBC-A05+型电池容量测试仪测试各电极充放电性能以评价其性能好坏。充放电顺序为，以0.06 A恒定电流放电，放电终止电压为0.70 V；以恒定为0.12 A的电流进行恒定电压充电至1.85 V，终止电流为0.06 A，放电容量为5个循环的平均值。

1.3 测试与表征

1.3.1 结构表征：(1)X射线衍射分析(XRD)：采用X射线衍射仪对石墨烯纸及复合材料的物相和晶相状态进行分析。测试条件为Cu靶，扫描速率为8 (°)/min，扫描范围5°~80°。

(2) 红外光谱分析(FT-IR)：采用傅里叶变换红外光谱仪进行结构分析。用KBr压片法，在400~4000 cm^{-1}范围内测试，确定石墨烯和复合材料的结构。

(3)拉曼光谱分析(Raman)：利用共焦显微拉曼光谱仪，对石墨烯以及最佳制备工艺制备的G-PANI电极进行分析，测试范围为波数500~4000 cm^{-1}。

(4)扫描电镜分析(SEM)：采用扫描电子显微镜来观察G-PANI复合材料的表面形貌及元素分布。

1.3.2 电化学分析：将最佳条件下制备的G-PANI电极作为正极材料，进行各种条件下充放电性能研究。在1.2.5节所述电解液溶液中进行充放电循环测试，循环次数设置为5，每个循环包括3步，分别为以0.8 A/g电流进行恒流充电，临界终止电压为1.85 V（电压条件≥1.85 V）；以1.85 V电压进行恒压充电，临界终止电流为0.4 A/g（电流条件≤0.4 A/g）；分别以0.4 A/g，0.8 A/g和1.0 A/g的电流进行恒流放电，临界终止电压为0.7 V（电压条件≤0.7 V）。最终第3步得出的恒流放电所得的容量即为此循环的放电容量。

2 结果与讨论

2.1 电极制备流程及正交结果分析

Tab.2为正交实验的设计及其结果，最佳电极制备工艺参数为：聚合溶液盐酸苯胺浓度比4:1、聚合

Tab. 2 Results of the orthogonal experiments for G-PANI preparation

	C	*I*/(mA·cm^{-2})	*T*/℃	*t*/min	Capacity/(mA·h·g^{-1})
1	4:1	12	40	15	355
2	4:1	15	50	20	279.2
3	4:1	18	60	25	210
4	5:1	12	50	25	154.7
5	5:1	15	60	15	219.3
6	5:1	18	40	20	247.6
7	6:1	12	60	20	188.8
8	6:1	15	40	25	170.3
9	6:1	18	50	15	215.7
K1	281.4	232.8	257.6	263.4	
K2	207.2	222.9	216.5	238.5	
K3	191.6	224.4	206	178.3	
R	89.8	9.9	51.6	85.0	

电流密度12 mA/cm²、聚合温度40 ℃、聚合时间15 min。从极差分析可以看出,影响放电容量的极差因素大小顺序为掺杂剂浓度比＞聚合时间＞聚合温度＞聚合电流密度。分析极差发现,掺杂剂的浓度比对电极比容量的影响最大。众所周知,本征态聚苯胺是绝缘体,经质子酸掺杂才可以获得类金属的导电性能。作为电极材料参与氧化还原反应时,也与内部质子可逆脱/掺杂有关。而掺杂酸的浓度决定了聚苯胺质子化水平,进一步决定其电化学性能;另一方面,掺杂过多也可能导致聚苯胺质量增大,使得比容量下降,因此需综合考虑二者之间的平衡关系。聚合时间的影响仅次于盐酸苯胺浓度比,这是由于聚合时间过长也会造成电极质量过大,因此以15 min最佳。聚合温度及聚合电流密度对电极性能影响较小,温度升高利于SSA溶解和离子迁移,从而加快苯胺的聚合、提高掺杂效率;电流密度太大反而导致聚苯胺厚度过大,在参与充放电过程中,电解液不易扩散到PANI内层,导致比容量不高。从正交实验结果地初步分析可以看出,G-PANI电极在最佳工艺条件下,盐酸与苯胺浓度比为4:1,聚合电流密度为12 mA/cm²,聚合温度为40 ℃,聚合时间15 min制备的电极,可以获得355 mA·h/g的平均高比容量,其较文献所报道的化学聚合所得石墨烯/聚苯胺复合电极的容量(184.5 mA·h/g)[11]和硫酸掺杂聚苯胺(74 mA·h/g)[12]要高很多,这表明采用盐酸掺杂PANI和电化学复合石墨烯从而获得高比容量电极的这一思路是正确、可行的。

由于最佳实验条件均是在参数边缘处取得,故需要进行补充实验。考虑到磺基水杨酸在40 ℃以下不易溶解,聚合时间太短会影响聚苯胺对整个电极的覆盖度,因此不再对这2个参数进行数据补充,主要针对盐酸-苯胺浓度比、聚合电流密度进行讨论,其结果如Tab.3所示。当其他条件不变,盐酸与苯胺浓度比降为3:1时,其比容量不如最佳参数条件下制备的电极,说明质子酸浓度过低会导致有效质子化程度下降,使其导电性变差,进而导致放电容量降低。同理,聚合电流密度过低时,聚苯胺量过少,也无法完全覆盖整个电极表面,其结果也不如Tab.2中的最佳容量,因此,本文后续所涉及的G-PANI电极,均是在正交的最佳制备工艺参数条件下获得的。

2.2　XRD分析

Fig.2为最优条件下制备的G-PANI复合电极及剥离石墨烯(GR)的XRD图谱。对比分析可以发现,GR中2θ=22°~23°附近的馒头状衍射峰是石墨烯(002)晶面的特征峰,另一个尖锐衍射峰则是背景石墨纸(002)晶面的特征峰,这是由于背景峰过强,石墨烯的衍射峰没有与其完全分开所致。此外,G-PANI电极中2θ=15.9°,20.9°,26.8°,29.4°存在的几个峰为聚苯胺的特征峰[7,13],说明聚苯胺成功的聚合到了石墨烯基底上。经Jade5.0软件拟合计算可知G-PANI结晶度为50.1%,表明此时聚苯胺经过酸掺杂获得了类金属电导特性,Cl^-的引入有效降低了苯-醌二面角,减小了空间位阻对分子主链运动的限制,使得刚性聚苯胺分子链向柔性转变,进而增加了其结晶度,这有利于电子链间转移,进一步增强其导电率[14]。

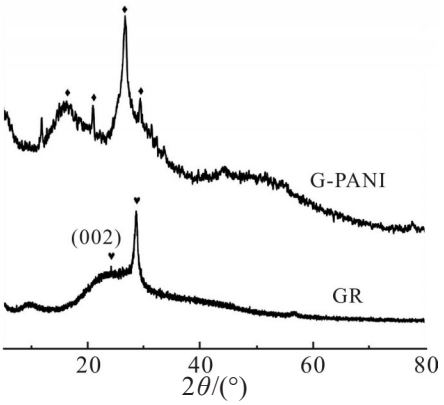


Fig. 2 XRD patterns of G-PANI and GR

Tab. 3 Supplementary experiments for G-PANI preparation

	C	I/(mA·cm^{-2})	T/℃	t/min	Capacity/(mA·h·g^{-1})
1	3∶1	12	40	15	210.0
2	4∶1	9	40	15	172.2

2.3 FT-IR分析

GR和G-PANI电极的红外谱图如Fig.3所示。对于GR，3450 cm^{-1}，1639 cm^{-1}和1081 cm^{-1}的峰分别为石墨烯O—H、C=C及C—H伸缩振动峰。原位聚合生成G-PANI后，3236 cm^{-1}的峰对应于PANI分子链上N—H伸缩振动，1570 cm^{-1}与1483 cm^{-1}分别代表PANI分子骨架N=Q=N，N—B—N振动（其中，Q代表醌环，B代表苯环），1298 cm^{-1}与1222 cm^{-1}分别属于醌、苯环上C—N伸缩振动峰，1122 cm^{-1}为—NH^+=结构伸缩振动，能够反映G-PANI的质子化程度，798 cm^{-1}为苯环平面外弯曲振动峰。此外，1026 cm^{-1}和590 cm^{-1}的峰分别表示O—S—O和C—Cl键伸缩振动[15,16]，表明盐酸及磺基水杨酸成功掺杂到了PANI分子链上。由于剥离时使用的硫酸具有一定氧化性，石墨烯内不可避免会有一些含氧基团，因此，1641 cm^{-1}微弱的峰可能属于酰胺键伸缩振动，说明石墨烯与PANI之间存在链间相互作用，二者协同耦合作用能进一步提高电极材料性能。与本征态聚苯胺相比[17]，代表醌、苯环分子骨架振动的峰均出现红移，说明质子酸掺杂过程中增强了分子链中电荷离域效应，同时石墨烯与PANI之间存在π-π共轭，从而降低了振动频率，出现红移。

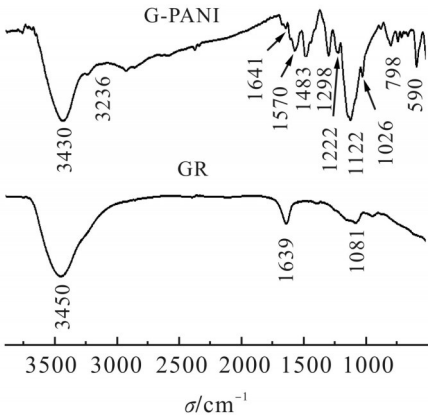


Fig. 3 FT-IR spectra of G-PANI and GR

2.4 Raman分析

Fig.4为GR，G-PANI电极的拉曼光谱。GR的D峰与G峰分别在1342 cm^{-1}与1607 cm^{-1}处出现，D峰代表石墨SP^2结构的无序特征，可以根据I_D/I_G的比值来大致判断石墨内部缺陷密度。经计算I_D/I_G=1.01，表明石墨纸在电化学氧化剥离之后，由规整的内部排列结构向无序结构转变，提供更多活性位点，有利于后续聚苯胺插层沉积构建三维导电网络。苯胺电化学聚合之后，一系列典型的PANI拉曼峰出现在图谱上[18,19]，证明了G-PANI制备的成功性：其中1488 cm^{-1}和1167 cm^{-1}分别为醌环C=C键伸缩振动与C—H键弯曲振动，1578 cm^{-1}，1250 cm^{-1}和809 cm^{-1}分别为苯环C=C键伸缩振动、C—N键伸缩振动及变形振动，587 cm^{-1}可能归因于亚胺氮原子的N—H平面内变形振动。1321 cm^{-1}归属于C—N^+键的振动，表明此时PANI处于掺杂态，利于电子传导特性，表现出优异的电化学性能。

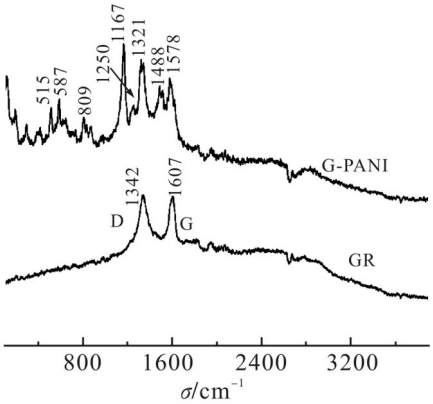


Fig. 4 Raman plots of G-PANI and GR

2.5 SEM分析

G-PANI电极的SEM图如Fig.5所示。在不同放大倍数下均能明显观察到聚苯胺呈纳米纤维形态生长，这是由于剥离石墨烯表面具有大量的活性锚点可供苯胺聚合，而线状苯胺链端部能垒更低，诱使其进一步发生聚合，从而形成纳米纤维状结构。纤维直径大约在118 nm左右，细长的纳米纤维之间首尾相连，分散性良好没有团聚，内部网络更完整，节点少进而导致电阻小，电极极化效应弱。从图中也可以观察到，材料内部构建了一个含有大量孔隙的三维纳米导电网络，这有利于循环过程中电解液的浸入，加速离子扩散与传导，使得深层次的聚苯胺活性物质也充分参与到电极过程，对掺杂的氢离子和锌离子的保有量也更大，使其容量进一步增大。此外，纳米纤维与电解质之间大的接触面积不仅有利于聚苯胺产生赝电容效应[20]，也能为聚苯胺充放电过程中的体积膨胀效应提供缓存空间。EDS能谱分析如Fig.5(d~j)所示，可以看出，C，N，O，S和Cl元素较为均匀地分布在整个电极上，其中S和Cl元素分别来

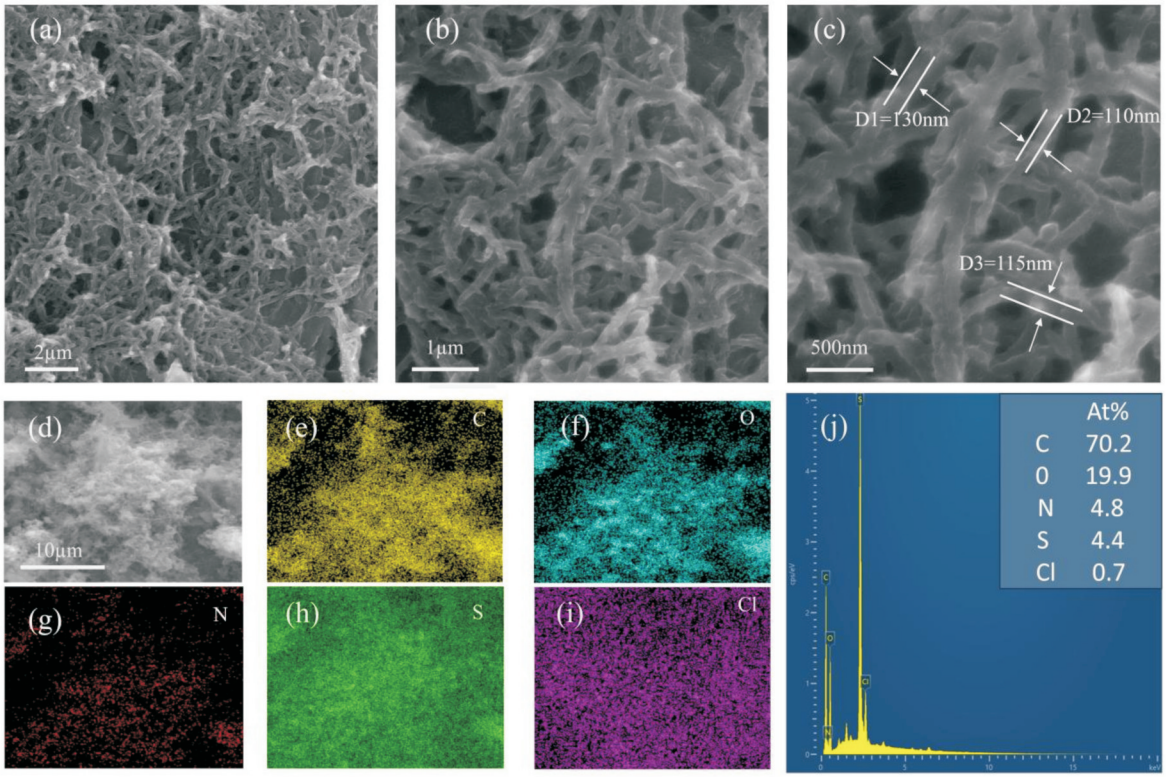


Fig. 5 Scanning electron micrographs and elemental energy spectra of G-PANI

(a~c): internal microscopic morphology of G-PANI; (d): energy spectrum scanning area; (e~i): elemental distribution profiles of C, O, N, S and Cl; (j): compositional content of each element

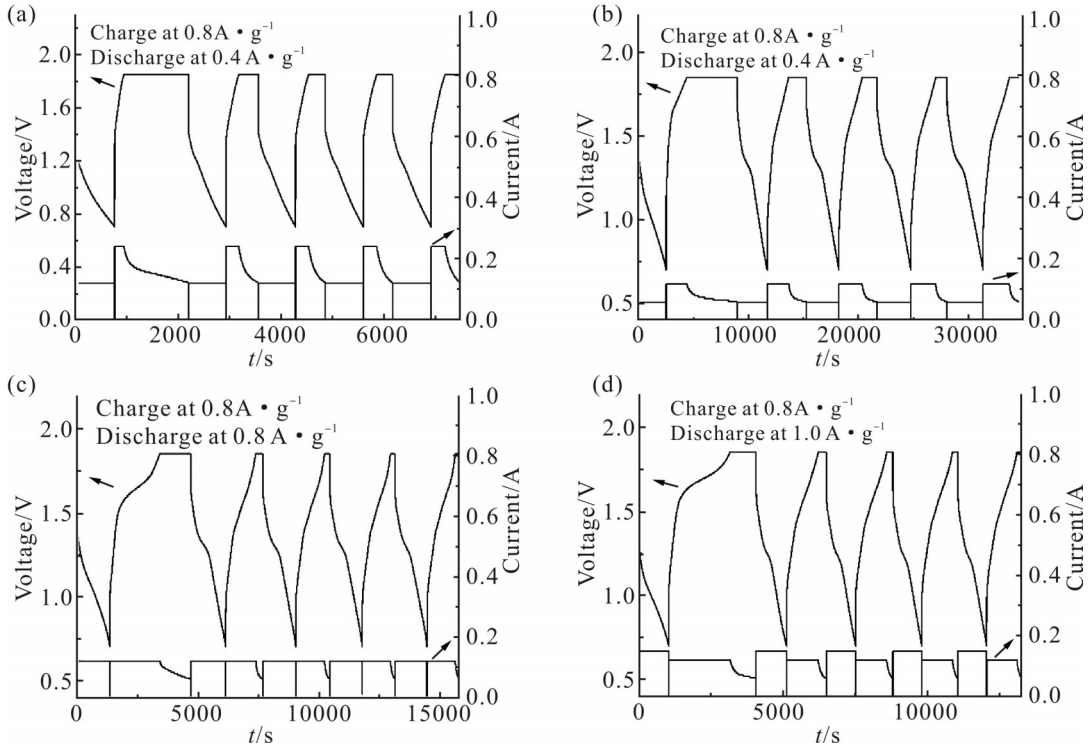


Fig. 6 Time-voltage-current curves: (a) PGR charged at 0.8 A/g, discharged at 0.4 A/g; (b), (c) and (d) G-PANI charged at 0.8 A/g and discharged at 0.4 A/g, 0.8 A/g and 1.0 A/g

Tab. 4 First charge/discharge and average capacity of G-PANI at different discharge current densities

	First discharge /(mA·h·g^{-1})	First charge /(mA·h·g^{-1})	Average capacity /(mA·h·g^{-1})
G-PANI(0.4 A·g^{-1})	280.0	1040.0	355.0
G-PANI(0.8 A·g^{-1})	300.0	646.7	301.3
G-PANI(1.0 A·g^{-1})	286.7	593.3	282.7

源于磺基水杨酸和盐酸，进一步说明G-PANI电极制备的成功。

2.6 电化学储能研究

为了比较盐酸掺杂聚苯胺与硫酸掺杂聚苯胺的储能性，将G-PANI、PGR电极与锌板组装成二次电池，在不同放电电流密度下进行充放电测试，其中，作为对照组的PGR的电解液为1 mol/L$ZnSO_4$、18 g/L柠檬酸与10 mol/L苯胺。Fig.6(a)为PGR在0.8 A/g充电、0.4 A/g放电条件下的时间-电压电流曲线，Fig.6 (b~d)分别展示了G-PANI在0.8 A/g充电，0.4 A/g，0.8 A/g和1.0 A/g放电的时间-电压电流曲线。

对比分析Fig.6(a)和Fig.6 (b)可以看出，相同的充放电条件下，PGR的平均比容量（80.8 mA·h/g）远低于G-PANI（355.0 mA·h/g），表明G-PANI具备更优异的充放电性能。此外，G-PANI充放电曲线的起始放电电压更高，充放电曲线斜率相较于PGR更为平缓且有明显的2段，代表氢离子和锌离子同时参与充放电过程，表明G-PANI电极内部结构更为优异，能容纳更多的离子掺杂，因此充放电极化小，且前5次循环过程中容量不仅没有下降，较初始放电容量还有上升，说明电化学原位聚合的电极内部结构稳定。

为进一步研究G-PANI电极作为锌二次电池正极材料的使用性能，探究其应用于动力电池领域的可行性，在保持充电电流密度不变的条件下，将放电电流密度依次提高到0.8 A/g和1.0 A/g，其结果如Fig.6(c)和Fig.6 (d)所示，不同放电电流密度下首次充放及平均容量大小于Tab.4中列出，0.8 A/g和1.0 A/g放电条件下，电极平均比容量分别为301.3 mA·h/g和282.7 mA·h/g，相较于聚苯胺/碳纸电极在相同放电条件下（0.8 A/g）具有更高的比容量（265.0 mA·h/g）[7]。可以看到，G-PANI电极在放电电流密度提高2和2.5倍的条件下，放电容量仍可达到小电流密度放电容量的80%左右，这表明该电极适用于各种电流密度下放电。这主要归因于盐酸掺杂聚苯胺G-PANI内部三维纳米多孔网状结构，使得电解液渗透与电解质离子传导阻力更小，极化弱，从而能稳定释放能量。同时也表明，该电极在大电流状态下充放电性能优异，具备不错的倍率性能。

3 结论

本文以电化学聚合为基础，在石墨烯基底上成功制备出了盐酸/磺基水杨酸共掺杂聚苯胺高比容量复合电极。正交实验确定的最佳制备工艺参数为：聚合溶液盐酸/苯胺浓度比为4:1（苯胺浓度为0.5 mol/L）、聚合电流密度12 mA/cm^2、聚合温度40 ℃、聚合时间15 min。得益于石墨烯表层具有大量的成核位点，电化学聚合生长的聚苯胺呈纳米纤维状，且不会团聚，复合电极内部结构得到优化，三维纳米纤维导电网络有利于离子扩散及电解液渗透，降低极化。结果表明，以盐酸/磺基水杨酸共掺杂，能极大地提高聚苯胺作为正极材料使用的比容量，在0.4 A/g电流密度放电下比容量可达到355 mA·h/g，远高于硫酸掺杂聚苯胺电极，大电流放电结果进一步证明电极具备不错的倍率性能。

参考文献：

[1] 周江, 单路通, 唐博雅, 等. 水系可充锌电池的发展及挑战[J]. 科学通报, 2020, 65(32): 3562-3596.
Zhou J, Shan L T, Tang B Y, *et al*. Development and challenges of aqueous rechargeable zinc batteries[J]. Scientific Bulletin, 2020, 65(32): 3562-3596.

[2] Du W, Xiao J, Geng H, *et al*. Rational- design of polyaniline cathode using proton doping strategy by graphene oxide for enhanced aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Power Sources 2020, 450: 227716.

[3] Xie W, Yang W, Xie P, *et al*. Zn-doped and CNTs-incorporated polyaniline as high-performance cathode for aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2022, 169: 110539.

[4] Liu X, Han Q, Han J, *et al*. Carbon fiber reinforced structural Zn-ion battery composites with enhanced mechanical properties and energy storage performance[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2022, 6: 4669-4680.

[5] 李昱锋, 孔明洁, 李斌, 等. 二次掺杂制备聚苯胺/石墨烯/碳纳米管复合材料及其防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(8): 81-90.
Li Y F, Kong M J, Li B, *et al*. Preparation of polyaniline/graphene/carbon nanotube composites by secondary doping and their anti-corrosion properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(8): 81-90.

[6] 邓姝皓, 袁莉君, 徐杨明, 等. 聚苯胺/二氧化锰/氧化石墨烯复合电极的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(9): 150-156.
Deng S H, Yuan L J, Xu Y M, *et al*. Preparation and properties of polyaniline/manganese dioxide/graphene oxide composite electrode[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(9): 150-156.

[7] Liao X, Pan C, Yan H, *et al*. Polyaniline-functionalized graphene composite cathode with enhanced Zn^{2+} storage performance for aqueous zinc-ion battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 440: 135930.

[8] 王彪, 陈鼎智, 马安宁, 等. 聚苯胺纳米线复合材料的制备与储能性分析[J]. 中国表面工程,2023, 36(3): 121-131.
Wang B, Cheng D Z, Ma A N, *et al*. Preparation and energy storage analysis of polyaniline nanowire composites[J]. China Surface Engineerin, 2023, 36(3): 121-131.

[9] Yang S, Yin Q, Lian J, *et al*. Porous surface-induced growth of HCl-doped PANI flexible electrode for high performance Zn-ion batteries with convertible storage sites[J]. Electrochimica Acta, 2023, 439: 141691.

[10] Chiang J C, Macdiarmid A G. 'Polyaniline': protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime[J]. Synthetic Metals. 1986, 13: 193-205.

[11] Zeng J, Yang F, Yang S, *et al*. Anchoring polyaniline molecule on 3D carbon nanotube meshwork as self-standing cathodes for advanced rechargeable zinc ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2021, 508: 230329.

[12] Gong J, Li H, Zhang K, *et al*. Zinc-ion storage mechanism of polyaniline for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. Nanomaterials, 2022, 12: 1438.

[13] Pouget J, Jozefowicz M, Epstein A, *et al*. X-ray structure of polyaniline[J]. Macromolecules, 1991, 24: 779-789.

[14] 王佛松, 唐劲松, 王利祥, 等. 聚苯胺晶性问题的探讨[J]. 高分子材料科学与工程, 1990, 6(5): 48-52.
Wang F S, Tang J S, Wang L X, *et al*. Discussion on the crystallinity of polyaniline[J]. Polymer Materials Science & Engineerin, 1990, 6(5): 48-52.

[15] Deng S H, Yuan L J, Chen Y B, *et al*. Electrochemical synthesis and performance of polyaniline/MnO_2/graphene oxide composites cathode for seawater battery[J]. Applied Surface Science, 2022, 581: 152261.

[16] Hussain A P, Kumar A. Electrochemical synthesis and characterization of chloride doped polyaniline[J]. Bulletin of Materials Science, 2003, 26: 329-334.

[17] Li J, Tang X, Li H, *et al*. Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline[J]. Synthetic Metals, 2010, 160: 1153-1158.

[18] Liu Y, Xie L, Zhang W, *et al*. Conjugated system of PEDOT:PSS-induced self-doped PANI for flexible zinc-ion batteries with enhanced capacity and cyclability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 30943-30952.

[19] Xiao X, Liu W, Wang K, *et al*. High-performance solid-state Zn batteries based on a free-standing organic cathode and metal Zn anode with an ordered nano-architecture[J]. Nanoscale Advances, 2020, 2: 296-303.

[20] 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.

Preparation and Energy Storage Performance of High Specific Capacity Hydrochloric Acid-Doped Polyaniline Composite Electrode

Huan Yang[1,2], Biao Wang[1,2], Xiuyuan Zhang[1], Anning Ma[1,2], Shungong Tian[1], Shuhao Deng[1,2]

(*1. College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;*
2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: Conductive polyaniline (PANI) has become a research hotspot for aqueous zinc-ion battery materials due to its reversible oxidation property. To inhibit conductivity reduction and instability caused by dedoping and degradation, graphene is usually used for composite modification. However, the internal structure of graphene/PANI composite materials prepared by traditional chemical oxidation methods is not excellent enough, and the specific capacity of polyaniline doped with commonly used dopants (such as SO_4^{2-}) is not ideal because of the low proton/mass ratio. An electrochemical polymerization method was applied to polymerize a hydrochloric acid-doped PANI composite electrode (G-PANI) in situ on the surface of exfoliated graphene. An orthogonal experiment is explored to determine the optimal preparation process, and it was combined with a zinc anode to form a secondary battery, to investigate its energy storage properties. Attribute to the large number of active polymerization sites provided on the surface of graphene, PANI grows in the form of nanofibers. Finally, PANI and graphene were effectively coupled inside the composite electrode to build a three-dimensional nano-conductive network structure. This structure can promote the energy density of the electrode and stabilize electrode performance on the premise of increasing the charge delocalization of polyaniline as well as the conductivity. Electrochemical analysis shows that at a discharge current density of 0.4 A/g, it exhibits an average high specific capacity of 355.0 mA·h/g during the initial 5-cycle of discharge; at a discharge current density of 1 A/g, the initial 5-cycle of discharge process also has an average specific volume of 282.7 mA·h/g. Compared with sulfuric acid-doped polyaniline electrodes, it has a higher capacity and is suitable for large current discharge, and good rate performance.

Keywords: polyaniline; hydrochloric acid doping; composite electrode; high specific capacity