聚苯胺薄膜在电量可视化超级电容器中的应用 ——推荐一个综合化学实验

刘新才, 董彬彬, 晁单明*

吉林大学化学学院, 长春 130012

摘要: 介绍一个研究探索型大学化学综合性实验——聚苯胺薄膜在电量可视化超级电容器中的应用。内容包括聚苯胺的电化学合成, 电致变色性能测试, 超级电容器器件制备, 性能测试及电量可视化研究。通过本实验的实践, 使学生在掌握实验理论和实验技能的基础上, 进一步提高独立实验能力和创新意识。本实验的开展还可以使学生接触到科研的前沿领域, 激发学生对科学研究的兴趣, 培养学生的科研探究能力。

关键词: 聚苯胺; 超级电容器; 电化学聚合; 电致变色; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Polyaniline Film for Supercapacitor Featuring Energy Level Visualization: A Proposed Comprehensive Chemical Experiment

Xincai Liu, Binbin Dong, Danming Chao *

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.

Abstract: In this paper, we introduced a comprehensive chemical experiment in research-oriented university, the polyaniline film for supercapacitor featuring energy level visualization. The content included electrochemical polymerization of aniline, study of electrochromic properties, fabrication and properties of supercapacitor device, and its charge storage visualization. Through the practice, students will be able to further enhance the practical ability of scientific research on the basis of mastering experimental theory and experimental skills. The development of this experiment can also expose students to the frontiers of scientific research and cultivate students' ability to think independently and innovate continuously.

Key Words: Polyaniline; Supercapacitor; Electrochemical polymerization; Electrochromic; Comprehensive chemical experiment

电化学超级电容器由于其高的比电容和功率密度, 被广泛地应用于能源存储领域^[1-3]。尽管科研工作者已经极大地提升了超级电容器的电化学性能, 但功能单一的超级电容器仍无法满足人们的多种需求, 比如便携式及可穿戴电子设备, 环境适应性、生物相容性等多个方面。其中, 不借助其他电子设备的情况下, 如何感知储能器的能量存储情况, 确定设备停止工作前已经消耗掉的能量, 成为亟待解决的问题。

导电聚合物作为电致变色材料具有色彩丰富、性能可调、易于加工等特点, 是目前最有应用前景的智能材料之一。常见的电致变色导电聚合物包括聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等^[4-6]。研究发现, 聚

收稿: 2020-03-03; 录用: 2020-03-31; 网络发表: 2020-04-24

*通讯作者, Email: chaodanming@jlu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21774046)

苯胺(PANI)在电致变色过程中表现出光学对比度高、颜色变化可逆性好的优点, 人的裸眼可以轻松察觉这种颜色变化, 使其成为可视化传感应用的理想候选材料。鉴于聚苯胺在电致变色过程中展现出来的优势及其在超级电容器储能方面的高比电容特点, 基于聚苯胺材料的电量可视化超级电容器的研究成为了研究者关注的热点^[7,8]。

本实验首先利用电化学聚合方法制备聚苯胺透明电极, 然后进行电致变色性质研究, 超级电容器的组装及电量可视化测试。本实验主要包括单电极的制备与表征, 器件的组装与测试。通过相关实验操作, 学生能够初步了解到超级电容器的制备与相关原理, 以及导电聚合物的变色机理。本实验综合了高分子化学、分析化学及物理化学的相关知识, 旨在提高学生的实验操作技能, 以及独立思考与创新能力。

1 实验目的

- (1) 通过文献检索, 了解超级电容器工作原理、应用领域和发展前景。
- (2) 掌握聚苯胺的电化学聚合方法, 超级电容器器件的组装、性能测试以及数据处理。
- (3) 熟练掌握红外、紫外、扫描电镜、循环伏安、恒电流充放电、交流阻抗等表征测试手段。

2 实验原理

超级电容器的工作原理分为两种: 双电层原理和赝电容原理。双电容原理是基于电极与电解质界面静电吸附所产生的双电层。当电路接通时, 电荷移动产生电流。赝电容原理是基于电极材料本身发生的氧化还原反应从而存储电荷。相比于双电层电容, 赝电容可以储存更多的电荷, 因此具有更高的比电容。聚苯胺是一种优异的赝电容电极材料, 基于氧化还原的可逆过程, 聚苯胺可以在还原态-中间氧化态-最高氧化态之间相互转换, 如图 1 所示。而且, 伴随着质子酸的掺杂, 聚苯胺在不同氧化态具有不同的颜色, 如无色(还原态)-绿色(中间氧化态)-蓝色(最高氧化态)。聚苯胺的氧化还原状态往往可以与电压联系起来, 伴随着充放电过程的电压周期性变化, 聚苯胺的颜色发生可逆性转变。基于此, 利用聚苯胺/氧化铟锡(ITO)透明电极制备出一个由颜色指示电量(电压)的超级电容器。

图 1 聚苯胺的氧化还原机理

3 实验仪器与试剂

仪器: 常见玻璃仪器, 磁力搅拌器, 电子分析天平, 移液枪, 红外光谱仪(BRUKER VECTOR 22), 紫外-可见分光光度计(UV-3101 PC, SHIMADZU), 扫描电子显微镜(FEI Nova NanoSEM 450), 万用电表, 电化学工作站(CHI660E, 上海辰华), Ag/AgCl 参比电极, 铂对电极。

试剂：苯胺(AR)，盐酸(AR)，溴化钾(AR)，ITO 透明玻璃，聚乙烯醇(PVA, $M_w = 100000$)，浓硫酸(AR)，铜胶。

4 实验步骤

4.1 聚苯胺的电化学合成

用移液枪移取 570 μL 苯胺溶液加入 25 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸配成苯胺盐酸盐溶液。以 $2 \times 5 \text{ cm}$ 空白 ITO 为工作电极，电极浸没 2 cm 深，铂丝为对电极，Ag/AgCl 电极为参比电极，在上述溶液中利用循环伏安法进行苯胺的电化学聚合，电压范围 0–1 V，扫描速度 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ，扫描 20 个循环，蒸馏水清洗后得到 PANI/ITO 电极。干燥情况下，称量聚合前后电极的质量以确定负载的活性聚苯胺质量。

4.2 PANI/ITO 电极的电致变色性能测试

采用恒电流充放电与紫外-可见分光光度计连用，以 $\text{pH} = 1$ 的盐酸为电解质，铂丝为对电极，Ag/AgCl 电极为参比电极，分别测试在 0、0.2、0.4、0.6、0.8 V 电压下 PANI/ITO 电极在波长 300–800 nm 范围内的透过光谱并记录颜色变化。

4.3 PANI/ITO 电极的电化学性质测试

电容($C = Q/U$ ，单位 F)是单位电压所承载的电荷量，是衡量超级电容器性能好坏的重要参数，比电容($C_s = C/m$ ，单位 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ， m 为电极质量)定义为单位质量所具有的电容，往往决定了超级电容器的轻便与高效与否。本实验比电容测试过程如下：以 $\text{pH} = 1$ 的盐酸为电解质，铂丝为对电极，Ag/AgCl 电极为参比电极，采用循环伏安法，电压为 0–0.8 V，扫描速度 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ，分别计算 PANI/ITO 电极在不同扫速下的比电容。

利用循环伏安计算比电容的公式如下：

$$C_s = \frac{\int i du}{mv\Delta U}$$

其中， ΔU 为电压变化范围； i 为瞬间电流； v 为扫描速率($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)； m 为单电极中活性物质质量(g)。

交流阻抗测试：在 0 V 电压下，频率范围为 0.01–1 MHz，振幅为 5 mV，测试交流阻抗，测试结果进行 Randle 线路拟合。

4.4 电量可视化超级电容器的组装与性能测试

本实验采用两个相同的 PANI/ITO 透明电极，聚乙烯醇/硫酸固态凝胶电解质，组装成对称型超级电容器，如图 2 所示。

图 2 对称型超级电容器结构示意图

具体实验过程如下：以两个相同的 $2 \times 5 \text{ cm}$ PANI/ITO 为电极，PVA/ H_2SO_4 为凝胶电解质(制备方法：取 6 g 浓硫酸，6 g PVA 溶于 10 g 去离子水， 85°C 加热 3 h，冷却至室温)，组成交错式对称

型超级电容器(图 2)。正负极分别贴有铜胶以降低接触电阻。电容器一端连接工作电极连线, 另一端连接参比电极连线和对电极连线, 进行相关测试。

采用循环伏安法, 起始电压 0–0.8 V, 扫描速度 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 V·s⁻¹, 测试器件的循环伏安曲线。

充放电测试: 在 1、2、5、10 A·g⁻¹ 电流密度下测试器件的充放电时间。

器件的比电容利用恒电流充放电方法计算, 如下:

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m'\Delta U}$$

其中, Δt 为放电时间(s); I 为放电电流(A); m' 为电极中活性物质总质量(g); ΔU 为电压变化范围(V)。

充放电过程中透过率在线测试: 采用恒电流充放电与紫外-可见分光光度计连用, 充放电电压 0–0.8 V, 在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下测试器件在 600 nm 处的透过率变化与电压关系。最后分别对器件施加 0、0.2、0.4、0.6、0.8 V 电压, 记录器件颜色变化。

5 结果与讨论

5.1 聚苯胺的合成及结构表征

聚苯胺材料采用循环伏安法进行电化学聚合, 如图 3a 所示, 循环伏安曲线展现出了聚苯胺特征的氧化还原峰, 并且随着聚合过程的进行, 材料的导电性增加, 氧化还原峰电流逐渐增强。利用红外光谱和扫描电镜对合成的聚苯胺材料进行了结构表征。如图 3b 所示, 红外光谱中 3500 cm⁻¹ 左右对应—NH—的伸缩振动, 1300 cm⁻¹ 左右为苯环上 C—N 的伸缩振动, 500–800 cm⁻¹ 为苯环的弯曲振动, 1620 和 1520 cm⁻¹ 分别为醌式结构与苯式结构的振动吸收。图 3c 为合成的聚苯胺材料的扫描电镜照片, 可知苯胺在 ITO 表面发生电化学聚合后, 形成了直径在几十到几百纳米左右的纤维, 纤维之间相互交错搭接, 在 ITO 表面形成稳定的聚苯胺纳米纤维膜。聚苯胺纳米纤维具有较大的比表面积, 为离子吸附提供足够多的位点。另其较大的长径比也有利于电子在聚苯胺层表面传输, 而聚苯胺自身也具有良好的导电性, 这些都会对超级电容器电压降的抑制起到积极作用。

图 3 聚苯胺的电化学聚合过程(a)、20 圈红外光谱(b)及微观形貌(c)

(a)条件为: 1.0 mol·L⁻¹ 盐酸, 扫速 0.1 V·s⁻¹

5.2 PANI/ITO 电极电致变色性质

图 4a 为聚苯胺薄膜在不同电压下的紫外-可见光透过光谱, 随着施加电压逐渐升高, 聚苯胺位于波长为 600 nm 处的透过率逐渐降低, 透过率差值最大可达到 64%, 这表现为图 4b 中聚苯胺薄膜由浅黄色(0 V)逐渐变为绿色(0.4 V), 再变为蓝紫色(0.8 V), 裸眼可以清楚的捕捉到其颜色变化, 并且聚苯胺薄膜的颜色随着电压发生变化完全是可逆的。

图4 不同电压下 PANI/ITO 电极的紫外-可见光透过光谱(a)及颜色变化(b)

电子版为彩图

5.3 PANI/ITO 电极的电化学性质

如图 5a 所示, 聚苯胺在 0–0.8 V 范围内展现出了类矩形的循环伏安曲线, 说明其具有一定的电容行为。其中当扫速为 $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 可以观察到在 0.72 V/0.60 V 和 0.23 V/0.15 V 处有两对氧化还原峰, 对应于聚苯胺结构中最高氧化态/中间氧化态和中间氧化态/还原态之间的相互转变。氧化还原峰位随着扫速的增加逐渐偏移。由循环伏安曲线计算了在不同扫速下的 PANI/ITO 电极的比电容, 当扫速为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, PANI/ITO 电极的比电容为 $242 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着扫速的增加, PANI/ITO 电极的比电容略有下降, 这可能与较大扫速下聚苯胺材料氧化还原不彻底有关。PANI/ITO 电极的交流阻抗如图 5b 所示, 其中半圆与横轴左端截距为溶液电阻 5Ω , 半圆直径 40Ω 为电极的电荷转移电阻, 由此可见 PANI/ITO 电极具有良好的导电性。

图5 (a) PANI/ITO 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中的不同扫速下循环伏安曲线; (b) PANI/ITO 电极的交流阻抗

5.4 电量可视化超级电容器的组装及性能

图 6a 所示, 器件具有类矩形的循环伏安曲线, 在低扫速下尤为规则, 表明器件具有一定的实用价值, 可用于组装超级电容器。随着扫速的增大, 器件的曲线面积逐渐变大。图 6b 展现了器件在不同电流密度下的充放电性能, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 器件的比电容为 $120 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 展现出良好的电容器性能。大电流密度下, 由于电极材料的体积膨胀, 导致器件电容逐渐下降。图 6c 显示, 器件比电容由 $120 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 逐渐降低为 $71 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)。图 6d 展示了电容器器件的颜色指示电量功能, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下进行充电, 随着正极电压逐渐升高, 正极逐渐被氧化, 颜色由浅绿色逐渐变为蓝绿色, 在图中表现为正极的透过率逐渐降低, 在 0.8 V 时刻达到最低值。当电容器以 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 开始放电, 正极逐渐被还原, 透过率升高, 颜色由蓝绿色变为浅绿色, 电容器放电结束, 透过率恢

复最大值。随着充放电进行透过率发生可逆性变化。图 6e 展示了器件在不同电压下的颜色变化，与图 6d 中的透过率变化相一致。在电容器的实际使用中，其电量并非一次性用完。当断开线路，剩余一定电压时，颜色也可以显示出电容器在当前所具有的电势差，即剩余电量。因此，可通过颜色来判断器件中剩余电量的多少，以便使用者能够迅速感知能量存储情况，及时做出反应。这种电量可视化的超级电容器在通信、国防、消费性电子产品等众多领域有着巨大的应用价值和市场潜力。当然，这类电容器的功率密度、使用寿命等方面仍需进一步地提高。

图 6 (a) 器件在不同扫速下循环伏安曲线；(b) 器件在不同电流密度下的充放电曲线；(c) 器件在不同电流密度下的比电容曲线；(d) 器件正极的电位与透过率随时间变化曲线；(e) 器件在不同电势差下的颜色变化

电子版为彩图

6 实验组织运行建议

(1) 根据实验需要，实验室所提供的盐酸均为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，学生如需其他浓度盐酸，需单独配制。同时，实验过程中可考虑电聚合过程与测试过程盐酸浓度不同的原因是什么。

(2) 本实验主要针对高年级本科生开展，在实验进行前须做好预习工作，查阅相关文献，明确实验步骤及相关原理，简单了解器件结构。

(3) 做好预习之后, 须写出详细的预习报告, 包括实验原理、实验目的、合成方法、数据处理(待填), 以及分析讨论(待填)。由教师判断实验方案的可行性并给出相应的修改建议, 提前准备实验用品。

(4) 在实验课时安排上可将实验划分为两个 8 学时的实验: ① 苯胺的电化学聚合及表征, 单电极的性能测试; ② 电致变色超级电容器的组装及性能测试。实验教师实行固定实验台负责制, 每次指导 4 组实验同时进行。一般为 2 人一组, 协作完成。配备电化学工作站两套, 轮流使用。关键的实验细节及仪器操作部分需要通过多媒体讲授课件形式在实验开始前集体观看, 必要时予以适当讲解。

(5) 实验结束后, 鼓励学生积极思考, 分析处理实验数据, 部分学生可能会对实验过程及原理仍存有疑问, 可以留下课后思考问题, 如超级电容器正负极如何选择? 电压范围是否可以改为 0–1 V? 超级电容器的实际电动势为多少? 在下次开展前针对学生的疑问以及实验报告中出现的问题进行解答。

7 结语

本文介绍了一个研究探索型的大学化学实验, 主要包括聚苯胺的电化学合成, 聚苯胺的电致变色性质研究, 电量可视化超级电容器的制备与性能测试。本实验的授课对象以高年级本科生为主体, 在教学过程中充分考虑学生的科研思考与数据处理能力, 在充分利用已有仪器分析与物理化学理论的基础上, 开展多个学科间的互融, 调动学生的创新意识, 将已有的知识应用到具体生活当中, 使学生在了解科研前沿的同时, 更能够开拓思维, 将科研成果与实用性牢牢结合在一起。

参 考 文 献

- [1] Hao, L.; Li, X.; Zhi, L. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3899.
- [2] Chen, T.; Hao, R.; Peng, H.; Dai, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 618.
- [3] Wang, Y.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5336.
- [4] Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Lee, J. H. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 783.
- [5] Kaloni, T. P.; Giesbrecht, P. K.; Schreckenbach, G.; Freund, M. S. *Chem. Mater.* **2017**, 29, 10248.
- [6] Naveen, M. H.; Gurudatt, N. G.; Shim, Y.-B. *Appl. Mater. Today* **2017**, 9, 419.
- [7] Tian, Y.; Cong, S.; Su, W.; Chen, H.; Li, Q.; Geng, F.; Zhao, Z. *Nano Lett.* **2014**, 14, 2150.
- [8] Chen, X.; Lin, H.; Chen, P.; Guan, G.; Deng, J.; Peng, H. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 4444.