

聚苯胺共价接枝碳纳米管复合材料的制备及其超电容性能的研究

高珍珍^a 佟浩^{*,a} 陈建慧^a 岳世鸿^a 白文龙^a
张校刚^{*,a} 潘燕飞^b 石明^a 宋玉翔^a

(^a 南京航空航天大学 材料科学与技术学院 江苏省能量转换材料与技术重点实验室 南京 210016)

(^b 南京航空航天大学 理学院 南京 210016)

摘要 以氨基化的碳纳米管为基体,通过低温原位聚合的方法将聚苯胺共价接枝于碳纳米管表面,通过透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、紫外可见光(UV-vis)、傅里叶红外(FT-IR)、拉曼(Raman)及电化学方法对复合材料进行了表征.结果表明通过低温原位聚合的方法可以使聚苯胺均匀接枝于碳纳米管表面.电化学测试结果表明,碳纳米管共价接枝聚苯胺作为超级电容器材料在0.5 A/g条件下聚苯胺的电容贡献值为754.8 F/g,同时其倍率性能以及循环稳定性方面都明显优于聚苯胺非共价修饰的碳纳米管复合材料.

关键词 碳纳米管;聚苯胺;共价;超电容

Preparation and Supercapacitive Performance of Polyaniline Covalently Grafted Carbon Nanotubes Composite Material

Gao, Zhenzhen^a Tong, Hao^{*,a} Chen, Jianhui^a Yue, Shihong^a Bai, Wenlong^a
Zhang, Xiaogang^{*,a} Pan, Yanfei^b Shi, Ming^a Song, Yuxiang^a

(^a Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, College of Material Science and Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Material and Technology for Energy Conversion, Nanjing 210016, China)

(^b College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract Recently, covalent functionalization carbon nanotubes have been received special attention because of the expansive application prospect in the areas of nanoscience and nanotechnology. Moreover, covalent functionalization of carbon nanotubes can improve the solubilization of carbon nanotubes. In particular, polyaniline, due to its high electronic conductivity, good environmental stability, easy preparation and reversible acid-base doping-dedoping chemistry, has been one of the most studied conducting polymers. Recently, CNTs-PANI composites were investigated widely, such as supercapacitor, optoelectronic devices, sensing and catalysis as well. In this work, we perform *in situ* polymerization method at low temperatures obtaining uniform structures PANI grafted on CNTs (which has been covalently functionalized with NH₂ groups on its surface) composites. Concerning CNTs-NH-PANI composites, PANI could be covalently grafted onto CNTs through NH₂ groups. Due to the fact that CNTs-NH-PANI composites have abundant -NH₂ groups on their surface, serving as anchor centers for polymerization of aniline monomer. Introduction of NH₂ groups can not only increase the dispersion of carbon nanotubes itself, but also can be as growth sites to form PANI uniform grafted to the "core-shell" structure of carbon nanotubes in the growth process of PANI. More importantly, PANI uniformly grafted on CNTs is prone to disperse the bundle of CNTs into separated lines and improve water dispersibility of obtained CNTs-NH-PANI composites. Potential application of the composite material as high performance supercapacitor has been explored. Composite material samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical methods and so on. TEM results showed that the hierarchical CNTs-PANI composites with uniform morphology have been successfully prepared due to hydrophilic groups OH and NH₂ are successfully covalently functionalized on the surface of CNTs. Moreover, the electrochemical measurement show that CNTs-NH-PANI composites have high specific capacitance as supercapacitor material. At the current density of 0.1 A/g, the specific capacity can reach 251.2 F/g. For PANI, the capacitance contribution is higher in covalently grafted CNTs-g-PANI composites than PANI-c-CNTs. At the charge-discharge test, the composite material capacity retention stability rate at 64% after 5000 charge discharge test, higher than that of PANI-c-CNTs 48% significantly at the current density of 1 A/g.

Keywords carbon nanotube; polyaniline; covalently; supercapacitor

* E-mail: tongh@nuaa.edu.cn; azhangxg@163.com

Received June 3, 2014; published November 6, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Fundamental Research Technological Convergence Special Fund of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics (No. 3082014NZ2014102), Chinese Postdoctoral Foundation (No. 2011M500910), Postdoctoral Foundation of Jiangsu Province (No. 1201014B), Natural Science Foundation of China (Nos. 51372116, 21173120) and Undergraduate Innovative Project Foundation of NUAA (Nos. ZT2013073, ZT2013086).

项目受南京航空航天大学基本科研业务费理工融合专项基金(No. 3082014NZ2014102)、中国博士后基金(No. 2011M500910)、江苏省博士后基金(No. 1201014B)、国家自然科学基金(Nos. 51372116, 21173120)和中央高校基本科研业务费专项创新工程自由探索计划(Nos. ZT2013073, ZT2013086)资助。

1 引言

电化学电容器又叫超级电容器, 由于具有超长的循环寿命, 高度的可逆性以及高的功率密度等优异的电化学特性已被用于许多领域^[1~3]. 但是由于其相对于电池低的能量储存密度以及高的串联电阻, 仍不能被广泛应用. 因此, 此领域的很多研究者针对不同材料例如不同种类的碳材料, 导电聚合物以及过渡金属氧化物等进行研发^[4~7].

多壁碳纳米管应用于超级电容器领域中具有其独特的优异性, 其良好的导电性及较大的比表面积^[8], 可以作为法拉第赝电容电极材料的基体. 此外, 碳纳米管的准一维结构能够在堆积时起到相互间的支撑作用, 进而创造出丰富的三维多孔结构, 有助于电解质离子在电极内部快速扩散至电极内部活性物质的表面, 提高活性物质的利用率以及法拉第反应的效率. 碳纳米管是由许多处于芳香不定域系统中的碳原子组成的大分子, 其完美的结构导致其几乎不溶于任何溶剂, 由于存在范德华力作用导致易聚集成束, 因而妨碍了碳纳米管的应用研究. 由于碳纳米管表面完整光滑, 缺乏足够的离子束缚位置和表面锚定基团. 因此, 如何将高负载的电活性物质很好地分散到碳纳米管的表面是一个难题. 目前, 制备具有特定功能的碳纳米管及其复合材料很大程度上要依赖于碳纳米管的功能化, 经功能化后的碳纳米管不仅能保持其本身的特异性能, 而且还能够表现出修饰基团的活性, 为碳纳米管的分散、组装及表面反应提供了可能^[9~12].

An 等^[13]采用芳基重氮化反应对碳纳米管进行功能化修饰, 得到苯磺酸有机功能化的碳纳米管, 然后以此碳纳米管为基体, 制备聚吡咯/苯磺酸化碳纳米管复合材料(PPy/f-MWCNTs), 通过 TEM 和 SEM 测试发现, 氢键诱导作用使得聚吡咯均匀包覆在碳纳米管表面. 电化学的测试结果显示, 复合材料具有良好的电化学电容性能. Baek 等^[14,15]通过“direct”傅克酰基化反应, 将 4-氨基苯甲酸修饰到碳纳米管的表面, 然后以此修饰物作为模板合成导电聚合物包覆的碳纳米管, 最终形成了 PANI/PPy-g-MWNTs 复合材料, 其电导率相对于单纯的 PANI/PPy 以及 PANI-MWNTs/PPy-MWNTs 可提高 10~900 倍. 而且其电流密度和循环稳定性也明显高于纯 PANI/PPy, 这主要归功于 PANI/PPy 和碳纳米管通过共价键的连接所形成有效的电子传递. 而且, 所合成的复合材料在 ORR(氧还原)上有明显的电催化活性. 聚苯胺作为导电聚合物用于超电容材料有广泛的应用^[16~21]. Han 等^[22]以聚苯胺为基底合成多孔的碳材料用作超电容材料, 电容可以达到 213 F·g⁻¹. Chen 等^[23]采用界面聚合的方法合成聚苯胺共价接枝碳纳米管用于燃料电池催化剂等的研究也表明共价接枝的石墨烯比非接枝的稳定性要好. 同样 Li 等^[24]也利用聚苯胺高的电容性能和优异的循环稳定性共价接枝石墨烯来制备高性能的

超电容材料. 经过 2000 圈循环电容保持率可以达到 83%. 聚苯胺共价接枝碳纳米材料的工作最近有很多报道, 通过共价接枝可以缓解材料在充放电过程中体积收缩引起的性能下降^[25~31]. Wu 等^[32]制备的灵活的石墨烯聚苯胺纳米纤维复合膜用于超电容的研究为全固态超级电容器的发展奠定了基础. 本文采用酸化、酰氯化、氨基化的方法将氨基共价修饰到碳纳米管的表面, 然后采用低温原位聚合的方法将聚苯胺共价接枝到碳纳米管的表面. 共价接枝合成的复合材料形成稳定结构, 这可以有效防止由于溶胀现象所带来的聚苯胺分子链的断裂和降解, 使得该复合材料具有更好的循环稳定性和电化学性能.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的结构表征

图 S1a 为氨基功能化的碳纳米管(CNTs-NH₂)和酸化碳纳米管以及未处理的碳纳米管的红外光谱图. CNTs-COOH 中 3449 cm⁻¹ 和 1108 cm⁻¹ 处对应着羟基官能团($\nu(\text{H}\cdots\text{OH})$)和 C—OH. 1220 cm⁻¹ 是环氧键的 C—O 伸缩振动峰. CNTs-NH₂ 的 FTIR 光谱中, 1261 cm⁻¹ 处是 C—N 键的伸缩振动特征峰, 1581 cm⁻¹ 处的峰是 N—H 的弯曲振动峰, 3414 cm⁻¹ 处的峰归因于 N—H 的伸缩振动峰, 可能与未被氨基取代的 O—H 伸缩振动峰相重合^[33,34].

从图 S1b 中可以观察到, 未处理的碳纳米管分散性在静置 1 min 后即出现明显的沉降, 而酸化后的碳纳米管在静置了 24 h 后没有出现明显的团聚或沉降现象, 表现出优异的分散性能, 此外, 氨基化的碳纳米管也呈现出良好的分散性, 在长时间的静置后仍能够保持稳定. 说明亲水官能团的引入可以有效抑制碳纳米管的沉降和聚集.

通过分析材料的 X 射线衍射图谱可以获得材料的物相信息, 如结晶程度等. 图 S2 为 PANI-c-CNTs 和 PANI-g-CNTs 复合材料的 XRD 图谱. 在复合材料中, PANI 的特征峰体现在 24.1° 和 26.2°, 2 θ 值为 24.1° 处的峰表明在复合材料中, PANI 大部分都是以无定型态存在, 而在 26.2° 处 PANI-g-CNTs 的峰明显高于 PANI-c-CNTs, 表明 PANI-g-CNTs 复合材料中 PANI 的晶化程度明显高于 PANI-c-CNTs. 复合材料中 PANI 晶化程度的提高归因于氨基化碳纳米管作为模板和其掺杂作用降低了 PANI 支链结构的形成, 从而提高了聚合物的规整性.

图 1 给出了纯 CNTs, PANI-c-CNTs 和 PANI-g-CNTs 的拉曼光谱图, 相对于纯碳纳米管一对位于 1345 cm⁻¹ 的 D 峰和位于 1573 cm⁻¹ 的 G 峰, 复合材料则表现出完全不同的峰型. PANI-c-CNTs 的拉曼峰位于 1165, 1219, 1345, 1483 和 1586 cm⁻¹, 对应于醌环面内 C—H 弯曲振动、面内环变形振动、C—N 伸缩振动、C=N 伸缩振动

和 C=C 伸缩振动^[35,36]. PANI-g-CNTs 复合材料显示出相近的峰型, 由于 CNTs 基体上修饰官能团的不同, 出峰位置有一定变化. 从该拉曼光谱图可以得出, 碳纳米管作为核, 形成核壳结构的聚苯胺/碳纳米管复合材料.

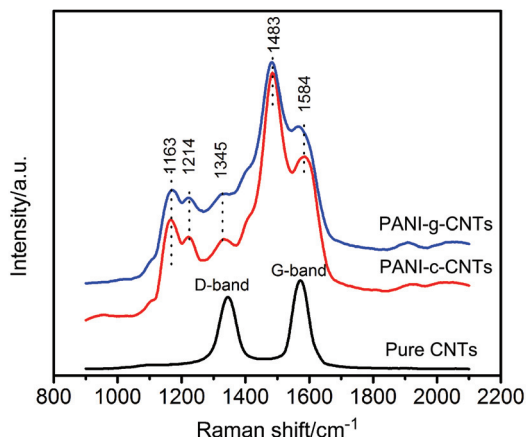


图 1 CNTs, PANI-c-CNTs 和 PANI-g-CNTs 的拉曼光谱图
Figure 1 Raman spectra of CNTs, PANI-c-CNTs and PANI-g-CNTs

图 2 为 PANI-CNTs, PANI-c-CNTs 与 PANI-g-CNTs 的透射电镜图, 从 A 图中可以看到, PANI-CNTs 中团聚的聚苯胺颗粒与未处理的碳纳米管无序的共存与混合物当中, 两相分离的情况十分明显, 而 B 图中酸化的碳纳米管侧壁均匀的包覆了一层聚苯胺, 这主要归因于酸化后的碳纳米管上引入了羧基与羟基等含氧官能团, 这些亲水性的官能团能够帮助碳纳米管很好的分散在水溶液中. 进而能够与苯胺单体充分的混合均匀, 聚合后聚苯胺能够均匀的包覆在碳纳米管的表面. 相对于此, C 图中的聚苯胺也是均匀的包覆在碳纳米管表面形成复合材料, 这主要是碳纳米管上亲水性官能团氨基的存在, 降低了复合材料形成过程中两相分离状况的出现, 可以得到具有核壳结构的 PANI-g-CNTs 复合材料. 这与拉曼光谱测试结果相一致.

2.2 复合材料的电化学性能研究

图 S3 为 CNTs-COOH 和 CNTs-NH₂ 在 10 mV/s 扫速下的循环伏安图. 从图中可以发现, 二者的循环伏安曲线并不是典型双电层电容的矩形特征. CNTs-COOH 的 CV 图仍保持初期的矩形形状, 但由于酸化氧化后碳纳米管的表面上引入含氧官能团, 故其在 0.4 V 左右出现一对氧化还原峰. 同理, 由于碳纳米管上氨基官能团的引入 CNTs-NH₂ 的循环伏安图呈现梭形的形状. 此外, CNTs-NH₂ 的循环伏安电流响应明显高于 CNTs-COOH, 这说明 CNTs-NH₂ 的容量得到较大幅度的提高. 经计算得到, CNTs-COOH 的容量为 20 F/g, 而 CNTs-NH₂ 的比容量则能够达到 50 F/g, 明显高于酸化的碳纳米管, 更高于未处理的碳纳米管(14 F/g). 这可能是由于: (1) 含氧官能团和氨基官能团的引入使得碳纳米管的分散性

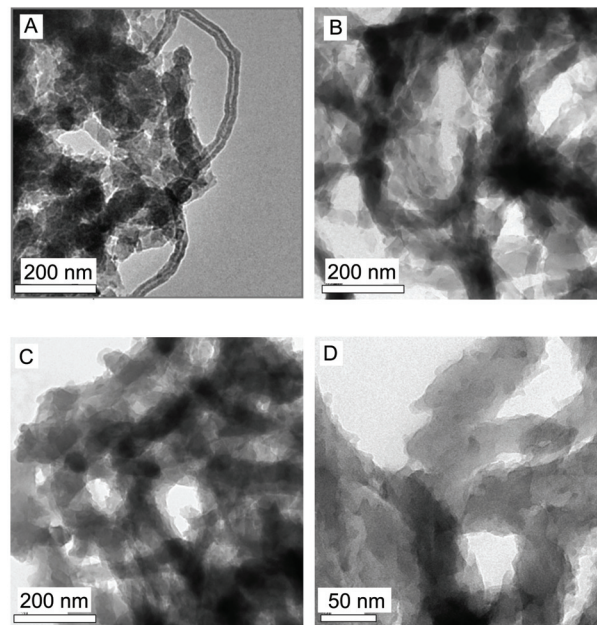


图 2 PANI-CNTs (A), PANI-c-CNTs (B) 和 PANI-g-CNTs (C, D) 的 TEM 图

Figure 2 TEM images of PANI-CNTs (A), PANI-c-CNTs (B) and PANI-g-CNTs (C, D)

和相互之间团聚的现象得到明显的改善, 故 CNTs-COOH 和 CNTs-NH₂ 的比表面积会比未处理的碳纳米管高, 最终使得两者的比电容都要高于未处理碳纳米管的电容; (2) CNTs-COOH 和 CNTs-NH₂ 表面的含氧官能团及氨基官能团在电极表面的电化学过程中产生了一定的赝电容; (3) 均一的管状结构在电极制备时会形成三维多孔的网络结构, 这有利于电解质离子的扩散和传输, 从而加速电解质离子的吸附和脱附, 进而提高了材料的比容量.

图 3 为 PANI-c-CNTs 和 PANI-g-CNTs 复合材料在 0.6 V 电位下的交流阻抗测试, 由图可见, 两种复合材料的阻抗图均是由一个类似半圆弧和一条斜线组成, 而

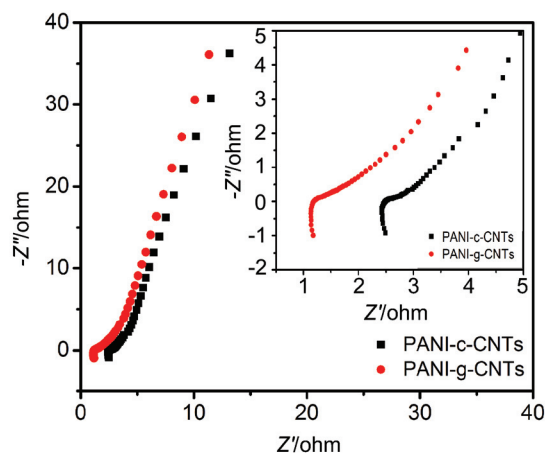


图 3 PANI-c-CNTs 和 PANI-g-CNTs 的交流阻抗图

Figure 3 EIS of PANI-c-CNTs and PANI-g-CNTs

PANI-g-CNTs 在高频部分其传核电阻明显小于 PANI-c-CNTs, 说明该复合材料的电导率要高于 PANI-c-CNTs, 这可能是由于 PANI 和 CNTs 之间通过氨基的共价键连接在一起, 故发生化学反应时电子的传递效率要好于 PANI 仅仅是包覆在 CNTs 表面形成的复合材料.

图 4 为 PANI-c-CNTs 和 PANI-g-CNTs 复合材料在不同扫速下的循环伏安图. 从图中可以发现, 和典型的双电层电容的矩形不同, 二者的循环伏安曲线是由两对氧化还原峰(C_1/A_1 和 C_2/A_2)和复合材料本体相所产生的双电层电容相互叠加而形成. 其中 C_1/A_1 这对峰对应的是聚苯胺在半导体态(leucoemeraldine form)和导电态(emeraldine form)之间的相互转化. C_2/A_2 峰归于聚苯胺降解产物所产生的氧化还原反应.

从图 4(A)中可以看到, PANI-c-CNTs 在低扫速下可以明显看到聚苯胺所呈现出的双峰, 而高扫速下图形则出现了一定程度的变形, 聚苯胺的特征峰逐渐变弱. 相比之下, (B)图中的 PANI-g-CNTs 在高扫速下仍能够保持较为规整的图形. 这主要归因于 PANI-g-CNTs 复合材料良好的导电率和均一的形貌所致.

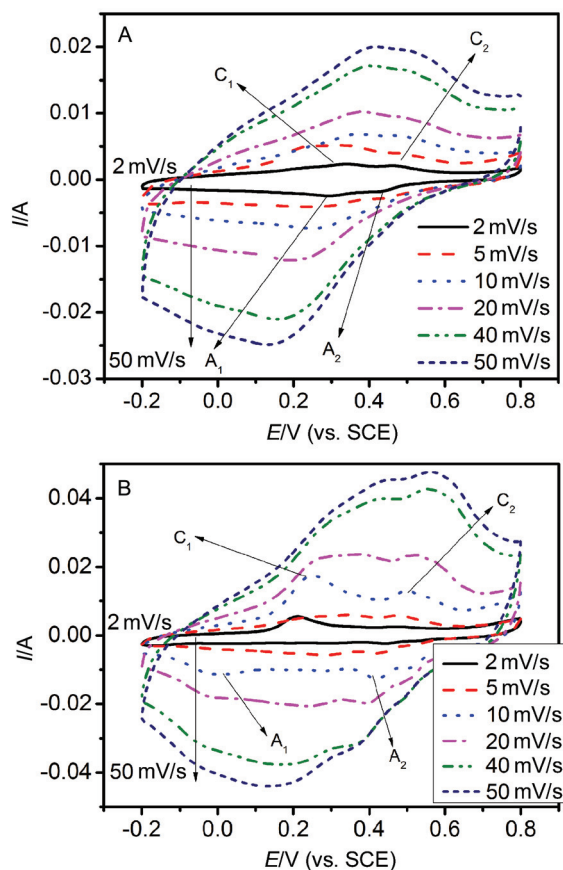


图 4 PANI-c-CNTs (A)和 PANI-g-CNTs (B)在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中不同扫速下的循环伏安图

Figure 4 CVs of PANI-c-CNTs (A) and PANI-g-CNTs (B) at different scanning speed in 1 mol/L H_2SO_4

图 5 为 CNTs-COOH 和 CNTs-NH₂ 在 0.5 A/g 条件下进行了充放电测试, 进一步测定其电容值. 从图中可以得知: CNTs-COOH 和 CNTs-NH₂ 的充放电曲线不是标准的三角形, 这也就进一步验证了其电容值不是纯粹的双电层电容, 其表面修饰的官能团贡献赝电容. 最终得到 CNTs-COOH 的电容值为 23 F/g, 而 CNTs-NH₂ 的电容值为 50 F/g.

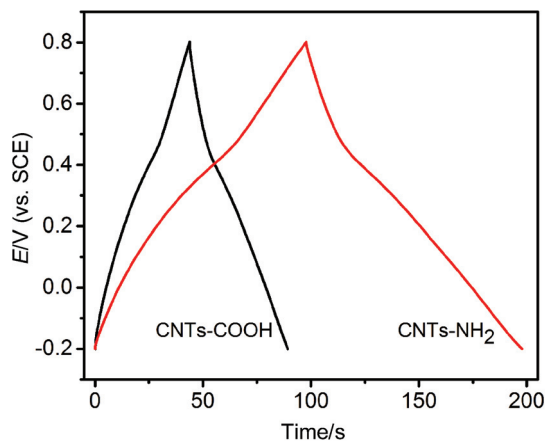


图 5 CNTs-COOH 和 CNTs-NH₂ 在 0.5 A/g 下的充放电测试
Figure 5 GCD curves of CNTs-COOH and CNTs-NH₂ at 0.5 A/g

图 6 为 PANI-c-CNTs 和 PANI-g-CNTs 复合材料在不同电流密度下的恒流充/放电测试, 从充/放电的图形可以看出, 这两种复合材料不同于双电层电容的对称三角形的充放电曲线. CNTs-COOH 和 CNTs-NH₂ 的电容分别为 23 F/g 和 50 F/g. 复合材料的比容量(C_m)和聚苯胺的容量贡献($C_{m, \text{PANI}}$)分别由公式(1)和(2)计算得到:

$$C_m = (I \times \Delta t) / (\Delta V \times m) \quad (1)$$

$$C_{m, \text{PANI}} = (C_m - (1 - \omega_{\text{PANI}})C_{m, \text{CNTs}}) / \omega_{\text{PANI}} \quad (2)$$

式中, I 为充电电流, m 为复合材料的质量, ΔV 是实际的放电电位降, Δt 是放电时间, $C_{m, \text{CNTs}}$ 是 CNTs-NH₂ (50 F/g)或 CNTs-COOH (23 F/g)的比容量, ω_{PANI} 是复合材料中 PANI 的质量分数.

根据公式(1)和(2)计算所得的复合材料的比电容值和 PANI 的利用率列于表 1, 从表中可以看到在电流密度为 0.1 A/g 和 1 A/g 测试条件下, PANI-c-CNTs 的比容量分别为 227.7 F/g 和 147.5 F/g, 而 PANI-g-CNTs 在相同测试条件下的比容量分别为 251.2 F/g 和 197.4 F/g. 小电流密度下 PANI-g-CNTs 高于 PANI-c-CNTs 的容量主要是由于 CNTs-NH₂ 的比容量高于 CNTs-COOH, 而大电流密度下 PANI-g-CNTs 的比容量则明显高于 PANI-c-CNTs, PANI-g-CNTs 之所以仍能够保持这么高的比容量归因于复合材料中 PANI 和 CNTs-NH₂ 之间的共价结合力. PANI 和 CNTs 之间通过氨基键以共价的方式连接在一起不仅能够增强两者之间的作用力, 而且复合材料中所形成的共价键的导电网络有利于电子的传

输和电解质离子扩散到电极内部,使电极中更多的 PANI 能够进行能量存储的反应,从而产生更高的比容量。

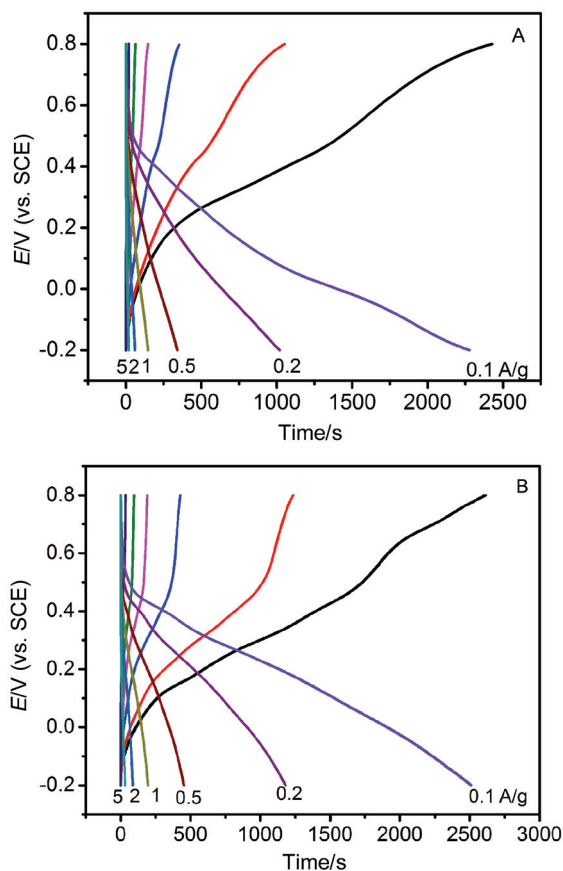


图6 PANI-c-CNTs (A)和 PANI-g-CNTs (B)在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中不同电流密度下的充放电曲线

Figure 6 GCD curves of PANI-c-CNTs (A) and PANI-g-CNTs (B) in 1 mol/L H_2SO_4 solution at different current densities

表1 PANI-c-CNTs 和 PANI-g-CNTs 电极在不同电流密度下的比容量 (C_m)和 PANI 在复合材料中的容量贡献($C_{m,\text{PANI}}$)

Table 1 Specific capacitance (C_m) of PANI-c-CNTs and PANI-g-CNTs at different current densities and the capacitance contribution of PANI ($C_{m,\text{PANI}}$) in composites

Sample	0.1 A/g (F/g)		0.5 A/g (F/g)		1 A/g (F/g)		5 A/g (F/g)	
	C_m	$C_{m,\text{PANI}}$	C_m	$C_{m,\text{PANI}}$	C_m	$C_{m,\text{PANI}}$	C_m	$C_{m,\text{PANI}}$
PANI-c-CNTs	227.8	842.2	170.1	614.6	147.4	519.4	94.1	307.4
PANI-g-CNTs	251.2	854.8	226.2	754.8	197.4	720.6	157.8	481.2

图7为 PANI-c-CNTs 和 PANI-g-CNTs 在不同电流密度下的比容量曲线和容量保持率曲线。从图中可以看出, PANI-c-CNTs 和 PANI-g-CNTs 这两种复合材料在随着电流密度增大的过程中,比容量均出现一定程度的衰减。但从衰减的程度而言 PANI-g-CNTs 要明显低于 PANI-c-CNTs,表现出更好的倍率性能,与循环伏安的分析结果相一致。在电流密度从 0.1 A/g 增加到 5 A/g 的过程中, PANI-c-CNTs 的容量减少了 58.7%,而 PANI-g-CNTs 仅减少了 37.2%,其原因仍旧归于 PANI-g-CNTs 之间稳定的共价键连接,提高了电子传导

的速率。

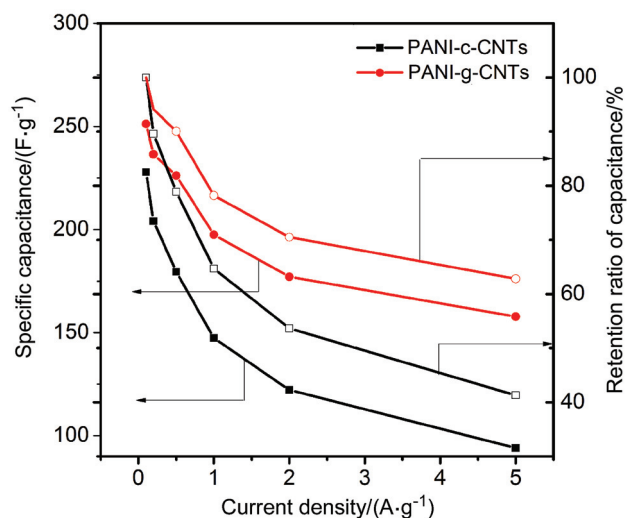


图7 PANI-c-CNTs 和 PANI-g-CNTs 电极材料比容量与电流密度的关系
Figure 7 The relationship of specific capacitance and current density of PANI-c-CNTs and PANI-g-CNTs

图8为 PANI-g-CNTs 和 PANI-c-CNTs 在电流密度为 1 A/g 下的循环寿命图。从图中可得到, PANI-g-CNTs 在前 800 次的循环中比容量出现一定程度的衰减, 800 次循环之后比容量趋于稳定数值,而 PANI-c-CNTs 的衰减程度明显快于 PANI-g-CNTs,随着循环次数的增加 PANI-c-CNTs 的衰减仍在继续。5000 次循环之后 PANI-g-CNTs 的容量保持率为 64% 远远高于 PANI-c-CNTs 的 48%。在循环过程中,复合材料比容量的衰减是因为在不断的充放电过程中(即 PANI 的掺杂和脱掺杂过程),高聚物 PANI 的长链结构由于溶胀现象会发生降解和断裂,产生水溶性的低聚物,致使复合材料中 PANI 的量不断减少。此外,电解液中氧气的存在也会使得 PANI 由其半导电态(leucoemeraldine salt)向完全氧化态过苯胺黑盐(permanganiline salt)转化,这些都是 PANI 容量衰减的原因。

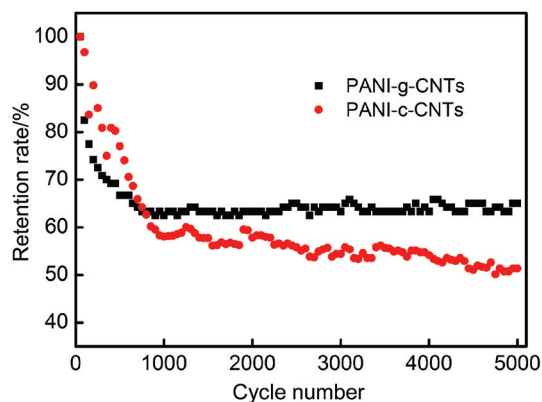


图8 PANI-g-CNTs 和 PANI-c-CNTs 在电流密度为 1 A/g 下的循环寿命图

Figure 8 Cycle stability of PANI-g-CNTs and PANI-c-CNTs during the long term charge-discharge process at a current density of 1 A/g

相对而言, PANI-g-CNTs 复合材料由于 PANI 和 CNTs 之间共价键稳定的结合力, 可以使 PANI 稳固的锚定在功能化后的 CNTs 表面. 因此, CNTs-NH₂ 本体可以作为一个支撑体, 有效地防止 PANI 由于溶胀现象所带来的分子链断裂. 另一方面, 即使在长时间的循环过程中, PANI 的长链发生断裂, 由于其与碳纳米管本体之间的强的分子间作用力, 这使得所产生的 PANI 水溶性低聚物依然与 CNTs 本体之间连接而不溶于溶液中, 这在很大程度上降低了由于水溶性低聚物的溶解所带来的 PANI 容量的损失. 因此, 这种翠绿亚胺盐能够表现出比较好的稳定性.

3 结论

本文通过低温原位聚合的方法将聚苯胺共价接枝于功能化后的碳纳米管表面, 形成 PANI 均匀接枝的碳纳米管复合材料. 结果显示, 通过功能化所合成的 PANI 共价接枝碳纳米管复合材料的电容值及稳定性明显优于 PANI 和碳纳米管以非共价形式结合的复合材料. 由此可以证明, 共价接枝 PANI 于碳纳米管表面形成的复合材料适合作为超级电容器材料, 这种共价结构所形成的复合材料是一种具有商业应用前景的长寿命高倍率的超级电容器材料.

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管(深圳纳米港, 纯度大于 95%, $d=40\sim60$ nm), 无水乙醇(CH₃CH₂OH, 南京化学试剂厂), 二氯亚砷(SOCl₂, 南京化学试剂厂), 浓硫酸(H₂SO₄, 南京化学试剂厂), 浓硝酸(HNO₃, 南京化学试剂厂), 盐酸(HCl, 南京化学试剂厂), 乙二胺(NH₂(CH₂)₂NH₂, 上海久亿试剂厂), 过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈, 国药集团), 苯胺单体(C₆H₅NH₂, 国药集团, 二次蒸馏后备用), 所有试剂均为分析纯. 复合材料的形貌采用 TECNAI-20 型 TEM(荷兰飞利浦 FEI 公司), 上海辰华仪器公司 CHI660 电化学工作站, 以碳棒电极为工作电极(工作面积为 1 cm²), 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝电极为对电极, 所有电化学实验均在室温下进行.

4.2 复合材料的合成

(1) 碳纳米管的酸化: 称取 1 g 的 CNTs 溶于含有 200 mL 混酸的三口瓶中, 其中 150 mL 的 H₂SO₄(96.7%) 以及 50 mL 的 HNO₃(68%~70%), 在 70 °C 下回流 2 h. 混合物水洗至中性, 产物 60 °C 下真空干燥 24 h, 制得的样品记为 CNTs-COOH.

(2) 碳纳米管的氨化: 称取 0.5 g 的 CNTs-COOH 置于 100 mL 的二氯亚砷中, 在 70 °C N₂ 氛围下回流搅拌 24 h. 剩余的二氯亚砷在 90 °C 下快速蒸干. 将 100 mL 的甲苯加入三口瓶中, 取 5 mL 的乙二胺缓慢注入其中.

三口瓶置于 70 °C N₂ 氛围下回流 24 h. 混合物用去离子水、乙醇清洗, 所制得的氨化的碳纳米管置于 50 °C 真空箱中干燥 24 h, 制得样品记为 CNTs-NH₂. 实验过程列于图 S4a.

(3) 碳纳米管共价接枝/非共价包覆聚苯胺: 称取 100 mg CNTs-NH₂ 与 50 mg 苯胺单体加入到含有 100 mL 0.2 mol/L H₂SO₄ 乙醇溶液的圆底烧瓶中, 超声 30 min, 混合均匀, 置于冰浴锅中. 将 50 mL 浓度为 0.05 mol/L 的过硫酸铵溶液在冰浴剧烈搅拌条件下逐滴加入, 滴加完成后, 混合物在冰浴条件下(不高于 5 °C)持续搅拌反应 6 h. 最后, 将所得悬浮液抽滤, 滤液用去离子水和无水乙醇清洗, 产物在 50 °C 真空烘箱中干燥 24 h, 即制得 PANI-g-CNTs 复合材料. 通过称重计算, 得到 PANI 的负载量约为 25 wt%. 实验对比, 具有相同 PANI 比例的 PANI-c-CNTs 复合材料采用相同的方法制备得到. 苯胺单体的聚合机理如图 S4b 所示.

4.3 复合材料的物性表征

复合材料的红外光谱测试(FT-IR)采用 360 Nicolet AVATAR 红外光谱仪测定, KBr 压片, 扫描波数范围为 500~4000 cm⁻¹; 样品的紫外可见光测试(UV-vis)采用 Hitachi U-3010 紫外可见光谱仪测定, 波长范围 200~800 nm, 扫描速度为 200 nm/min, 光谱带为 0.1 nm. XRD 测试采用 Bruker D8 advance-X 射线衍射仪, 测试条件为 CuK α 辐射(波长: 0.15418), 扫描范围: $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$; 拉曼(Raman)光谱测试采用 JYHR800 型拉曼测试仪; 样品的透射电镜表征采用 FEI Tecnai G2 20S-TWIN 型(荷兰)透射电子显微镜.

电化学表征: 复合材料的电化学表征采用三电极体系, 电极制作过程如下: 取 5 mg 活性物质与 1 mg 乙炔黑在研钵中混合均匀, 滴加一滴聚四氟乙烯(PTFE)混合成为糊状物, 将其均匀涂抹在面积约为 1.0 cm² 的碳棒电极上并压实. 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为 Pt 片, 电解液为 1 mol/L 的 H₂SO₄ 水溶液. 循环伏安、交流阻抗和恒流充放电测试在 CHI660 型电化学工作站(上海辰华)上进行[电位区间: -0.2~0.8 V (vs. SCE)], 寿命测试在蓝电充放电仪(CT2001C)上进行.

致谢: 感谢南京工业大学化学化工学院刘畅副教授在样品测试方面给予的热心帮助.

References

- [1] Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845.
- [2] Lew, A.; Gal, M. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 822.
- [3] Bohlen, O.; Kowal, J.; Sauer, J. *J. Power Sources* **2007**, *172*, 468.
- [4] Jiang, L.; Yan, J.; Zhou, Y.; Hao, L. *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 2949.
- [5] Zhang, H.; Cao, G.; Wang, W.; Yuan, K.; Zhang, X. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1153.
- [6] Chou, S.; Wang, J.; Chew, S.; Liu, H.; Dou, S. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1724.
- [7] Chen, J.; Li, C.; Shi, G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1244.

- [8] Dai, L. M.; Chang, D.; Baek, B. *Small* **2012**, *8*, 1130.
- [9] Hirsch, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853.
- [10] Ma, L.; Lu, J.; He, H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 567. (马磊, 陆金东, 何洪波, 化学学报, **2012**, *70*, 567.)
- [11] Zheng, X.; Gao, H.; Ding, A. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1509. (郑兴良, 高鸿盛, 丁爱顺, 有机化学, **2013**, *33*, 1509.)
- [12] Sun, Q.; Yu, Y.; Zhang, N. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 889. (孙庆, 于颖, 张南, 有机化学, **2012**, *32*, 889.)
- [13] An, J.; Liu, J.; Zhou, Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19699.
- [14] Shaffer, M.; Koziol, K. *J. Chem. Commun.* **2002**, *18*, 2074.
- [15] Jeon, I.; Kang, Y.; Baek, W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3103.
- [16] Gui, D.; Liu, C.; Chen, F.; Liu, J. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 172.
- [17] Jin, Y.; Fang, M.; Jia, M. *J. Appl. Surf. Sci.* **2014**, *308*, 333.
- [18] Gao, Z.; Wang, F.; Jiang, K. *J. Electrochim. Acta* **2014**, *133*, 325.
- [19] Huo, Y.; Zhang, S.; Zhang, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40575.
- [20] Hu, H.; Liu, S.; Hanif, M.; Chen, S.; Hou, H. *J. Power Sources* **2014**, *268*, 451.
- [21] Souza, T.; Oliveira, M.; Zarbin, A. *J. Power Sources* **2014**, *260*, 34.
- [22] Han, J.; Xu, G.; Ding, B. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5352.
- [23] Chen, J.; Tong, H.; Gao, Z. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1647. (陈建慧, 佟浩, 高珍珍, 化学学报, **2013**, *71*, 1647.)
- [24] Li, Z.; Zhang, H.; Liu, Q. *Carbon* **2014**, *71*, 257.
- [25] Remyamol, T.; John, H.; Gopinath, P. *Carbon* **2013**, *59*, 308.
- [26] Kumar, N.; Choi, H.; Shin, Y. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1715.
- [27] Chen, S.; Wei, Z.; Qi, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13252.
- [28] Kotal, M.; Thakur, A. K.; Bhowmick, A. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 8374.
- [29] Haq, A.; Lim, J.; Yun, J.; Kim, S. *Small* **2013**, *22*, 3829.
- [30] Kumar, M.; Singh, K.; Dhawan, S.; Hur, S. *Chem. Eng. J.* **2013**, *231*, 397.
- [31] Liu, J.; An, J.; Zhou, Y.; Ma, Y.; Li, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2870.
- [32] Wu, Q.; Xu, Y.; Yao, Z.; Liu, A.; Shi, G. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1963.
- [33] Lee, H.; Vogel, W.; Chu, P. J. *Langmuir* **2011**, *27*, 14654.
- [34] Kumar, N.; Jeong, Y. *Polym. Int.* **2010**, *59*, 1367.
- [35] Sainz, R.; Benito, A.; Maser, W. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 278.
- [36] Wei, Z.; Wan, M.; Dai, L. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 136.

(Cheng, B.)