

# CNTs/SBS/PANI 复合电极材料的制备与 电化学性能研究

牛丽丽

(衡水学院应用化学系, 衡水 053000)

**摘要:**本文以过硫酸铵为引发剂,植酸为掺杂酸,在溶液中原位聚合合成了碳纳米管(CNTs)/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)/聚苯胺(PANI)复合电极材料。通过红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)对电极材料的结构和微观形貌进行了表征。通过循环伏安法(CV)、交流阻抗谱(EIS)、恒电流充放电(GCD)等电化学手段对材料的电化学性能进行了表征。结果表明:与SBS/PANI复合材料相比,CNTs/SBS/PANI复合电极材料具有更高的比电容、循环稳定性和倍率性能。当CNTs的加入量占苯胺单体质量百分比为3%,在扫描速率为5 mV/s时,CNTs/SBS/PANI复合电极材料的比电容最大为356.7 F/g。

**关键词:**聚苯胺;SBS;碳纳米管;电极材料;电化学性能

中图分类号:O646.54

文献标识码:A

文章编号:1000-985X(2020)10-1877-06

## Preparation and Electrochemical Properties of CNTs/SBS/PANI Composite Electrode Materials

NIU Lili

(Department of Applied Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, China)

**Abstract:** Carbon nanotubes (CNTs)/styrene butadiene styrene (SBS)/polyaniline (PANI) composite electrode materials were synthesized by in-situ polymerization in solution with ammonium persulfate as initiator and phytic acid as doping acid. The structure and morphology of the electrode materials were characterized by IR and SEM. The electrochemical properties of the materials were characterized by CV, EIS and GCD. The results show that CNTs/SBS/PANI composite electrode materials have higher specific capacitance, cycle stability and rate performance than SBS/PANI composites. The maximum specific capacitance of CNTs/SBS/PANI composite electrode material is 356.7 F/g when the content of CNTs in aniline monomer is 3% and the scanning rate is 5 mV/s.

**Key words:** polyaniline; SBS; carbon nanotube; electrode material; electrochemical property

## 0 引 言

随着全球范围的能源危机和变暖问题的加重,新能源及新能源材料成为国家重点发展的前沿技术<sup>[1]</sup>,开发新型高性能储能装置具有重要的应用价值,如太阳能电池<sup>[2-3]</sup>、超级电容器<sup>[4-5]</sup>等。其中,超级电容器具有快速充放电能力、长循环寿命和安全性,因此可以成为实际应用的理想选择。制造高性能超级电容器的关键因素之一是电极的设计,目前,国内外的超级电容器电极通常是由电活性碳基材料<sup>[6]</sup>、金属氧化物<sup>[7]</sup>、导电聚合物<sup>[8]</sup>,以及这些材料的复合材料制成的。聚苯胺(PANI)水凝胶由于其高比表面积和三维多孔纳米结构以及高理论电容,具有制成超级电容器的潜力。但其相对较差的导电能力以及循环稳定性限制了其在超级电容器中的进一步应用。苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物(SBS)是一种热塑性弹性体,生产量大、成本低,拥有优异的加工性能和电气性能,用于胶粘剂、沥青和树脂改性剂等方面。碳纳米管(CNTs)具有较大的电子转移率和电极比表面积,可以为电极材料的体积变化提供缓冲空间。如何在复合材料内部构

建均匀连续的导电网络,是亟待解决的关键科学问题<sup>[9]</sup>。

本文采用植酸作为掺杂酸,过硫酸铵为引发剂,通过原位聚合合成了一种具有交联互穿网络结构的 CNTs/SBS/PANI 复合电极材料,这种三维纳米结构网络有利于电解液离子的传输以及电子的传输,CNTs 的加入避免了电解质离子的嵌入与脱出过程引起的结构坍塌,同时 SBS 增加了活性物质与集流体的相互作用,避免 PANI 脱落,很好地延长其循环寿命。与金属和塑料导电复合材料不同,基于弹性体的 CNTs/SBS/PANI 复合电极材料,具有自支撑、不用额外粘接剂、一定的柔韧性以及更多离子传输通道的优点,有望广泛应用于包括能量储存材料在内的诸多领域<sup>[10]</sup>,如电磁屏蔽材料<sup>[11]</sup>、人造皮肤<sup>[12]</sup>和传感器等<sup>[13]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 原料与试剂

植酸(质量分数 50% 溶液),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;CNTs,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;SBS,中石化巴陵石化;碳布,上海河森电气有限公司;苯胺(An)经减压蒸馏处理后使用,过硫酸铵(APS)、乙醇、丙酮、乙酸乙酯均为分析纯,市售。

### 1.2 样品的制备

#### 1.2.1 SBS/PANI 复合电极材料的制备

将一定量的 SBS 在磁力搅拌下溶于质量分数配比为 1:1 的有机溶剂(丙酮和乙酸乙酯)中,在(65 ± 5) °C 下进行磁力搅拌,直至完全溶解,把溶液移至表面皿,冷却至室温。取 0.286 g APS 溶于 1 mL 去离子水中配置成 A 溶液。将 0.921 mL 植酸、0.364 mL 苯胺先后加入 2 mL 去离子水中,充分溶解形成 B 溶液。在表面皿中依次快速加入上述过程中的 B 溶液和 A 溶液,充分搅拌均匀,移至冷藏室,进行低温聚合反应 5 h,得到 SBS/PANI 复合材料。将复合材料涂覆在用乙醇和丙酮清洗干净的碳布上,自然晾干后,用乙醇和去离子水清洗,得到电极。

#### 1.2.2 CNTs/SBS/PANI 复合电极材料的制备

在上述制备过程中 SBS 完全溶解后,加入 B 溶液,再加入不同用量的 CNTs,用超声波震荡充分搅拌分散 1 h,然后将溶液移至表面皿上。接着加入 A 溶液,充分搅拌均匀,移至冷藏室进行低温聚合反应 5 h,得到 CNTs/SBS/PANI 复合材料。将复合材料涂覆在用乙醇和丙酮清洗干净的碳布上,自然晾干后,用乙醇和去离子水清洗,得到电极。

#### 1.2.3 合成配方

不同实验组的合成配方如表 1 所示,其中空白组为 SBS/PANI 复合材料,其余组为 CNTs/SBS/PANI 复合材料。

表 1 合成配方

Table 1 Synthetic formula

Chemical reagent	Blank group	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
SBS/g	0.093	0.093	0.093	0.093	0.093
Ethyl acetate/mL	10	10	10	10	10
Acetone/mL	10	10	10	10	10
APS/g	0.286	0.286	0.286	0.286	0.286
Phytic acid/mL	0.921	0.921	0.921	0.921	0.921
An/mL	0.364	0.364	0.364	0.364	0.364
CNTs/g	0	0.003 71	0.007 42	0.011 13	0.018 55

### 1.3 测试与表征

采用北京瑞利分析仪器公司 WQF-510A 型傅里叶红外光谱仪测试样品的红外光谱图。通过日本日立株式会社生产的 S-4800 型扫描电子显微镜观察 CNTs/SBS/PANI 复合材料的微观形貌。

通过天津市兰力科化学电子高技术有限公司生产的 LK2010 型电化学工作站进行电化学测试。采用三电极体系测试,其中工作电极为涂有样品的碳布电极,对电极为铂片电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极。测试前涂有样品的碳布电极需在 1 mol/L 硫酸溶液中浸泡 12 h。采用循环伏安法(CV)、阻抗法(EIS)和恒流充

放电法(GCD)对样品进行电化学性能的测试。

在 CV 测试中,比电容可按下列公式计算:

$$C = dQ/dV \quad (1)$$

式中: $Q$  为曲线所围成的面积; $V$  为扫描速率。

在 GCD 测试中,比电容可由下列公式计算:

$$C = It/\Delta Vm \quad (2)$$

式中: $C$  为比电容; $\Delta V$  为放电的电压降; $m$  为活性材料的质量; $I$  为放电电流; $t$  为放电时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 傅里叶红外光谱分析

从图1中可以看出,纯 PANI 和 CNTs/SBS/PANI 复合材料的红外特征峰位置相近,表明材料复合后并没有改变 PANI 的官能团结构。其中,1 577  $\text{cm}^{-1}$  和 1 480  $\text{cm}^{-1}$  对应于醌环和苯环<sup>[14]</sup> 的拉伸振动。1 266  $\text{cm}^{-1}$  对应于 C-N 的伸缩振动,1 133  $\text{cm}^{-1}$  对应于醌环上 N = Q = N 的特征吸收峰,812  $\text{cm}^{-1}$  对应于 C-H 的平面外弯曲振动特征吸收峰<sup>[15]</sup>。以上特征峰表明高导电性翠绿亚胺盐形式 PANI 的存在<sup>[16]</sup>。在 CNTs/SBS/PANI 复合材料的红外图谱中,1 710  $\text{cm}^{-1}$  出现的吸收峰是 CNTs 产生的 C = C 的伸缩振动所致,对应着 CNTs 骨架的吸收峰。700  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是苯环上 C-H 的面外摇摆振动形成的聚苯乙烯的特征吸收峰;952  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是烯烃两段 C-H 的面外摇摆振动形成的聚丁二烯的特征吸收峰<sup>[17]</sup>。复合材料的 C = C、C-N 特征峰变宽并发生了移动,表明 PANI 骨架中的结构发生相应变化,与 PANI 不同反应活性位点的分子发生更强的作用。FT-IR 结果证明,CNTs 和 SBS 成功加入到 PANI 中。

### 2.2 微观形貌分析

图2为 CNTs/SBS/PANI 复合材料的 SEM 照片。从图2(a)中可以看出,CNTs/SBS/PANI 复合材料形成三维的纳米结构网络。图2(b)为局部放大后的照片,CNTs 被完全包覆,有利于 CNTs 在体系中的分散,增大比表面积的同时对 PANI 骨架起到软支撑的作用。SBS 分子的缠结以及包裹部分 PANI 分子的现象使复合材料的结构联系更加紧密和连续。

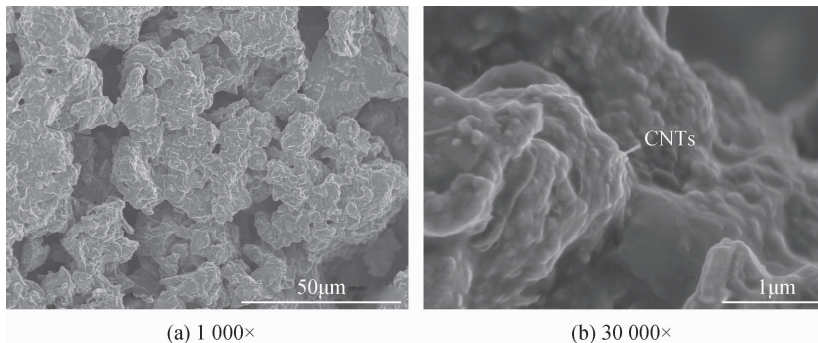


图2 CNTs/SBS/PANI 复合材料的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of CNTs/SBS/PANI composites

### 2.3 电化学性能

#### 2.3.1 CNTs/SBS/PANI 复合材料的电化学性能

图3(a)是 5 mV/s 扫描速率下试样的 CV 曲线。可以看出,两种材料具有相似的 CV 曲线形状,接近于

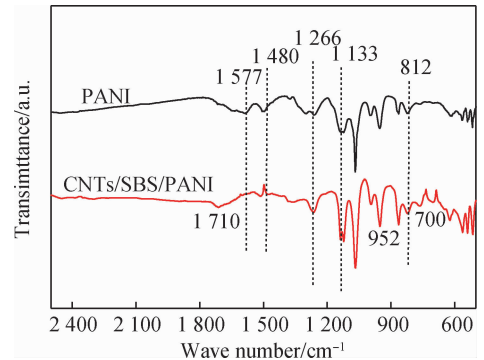


图1 纯 PANI 和 CNTs/SBS/PANI 复合材料的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of pure PANI and CNTs/SBS/PANI composites

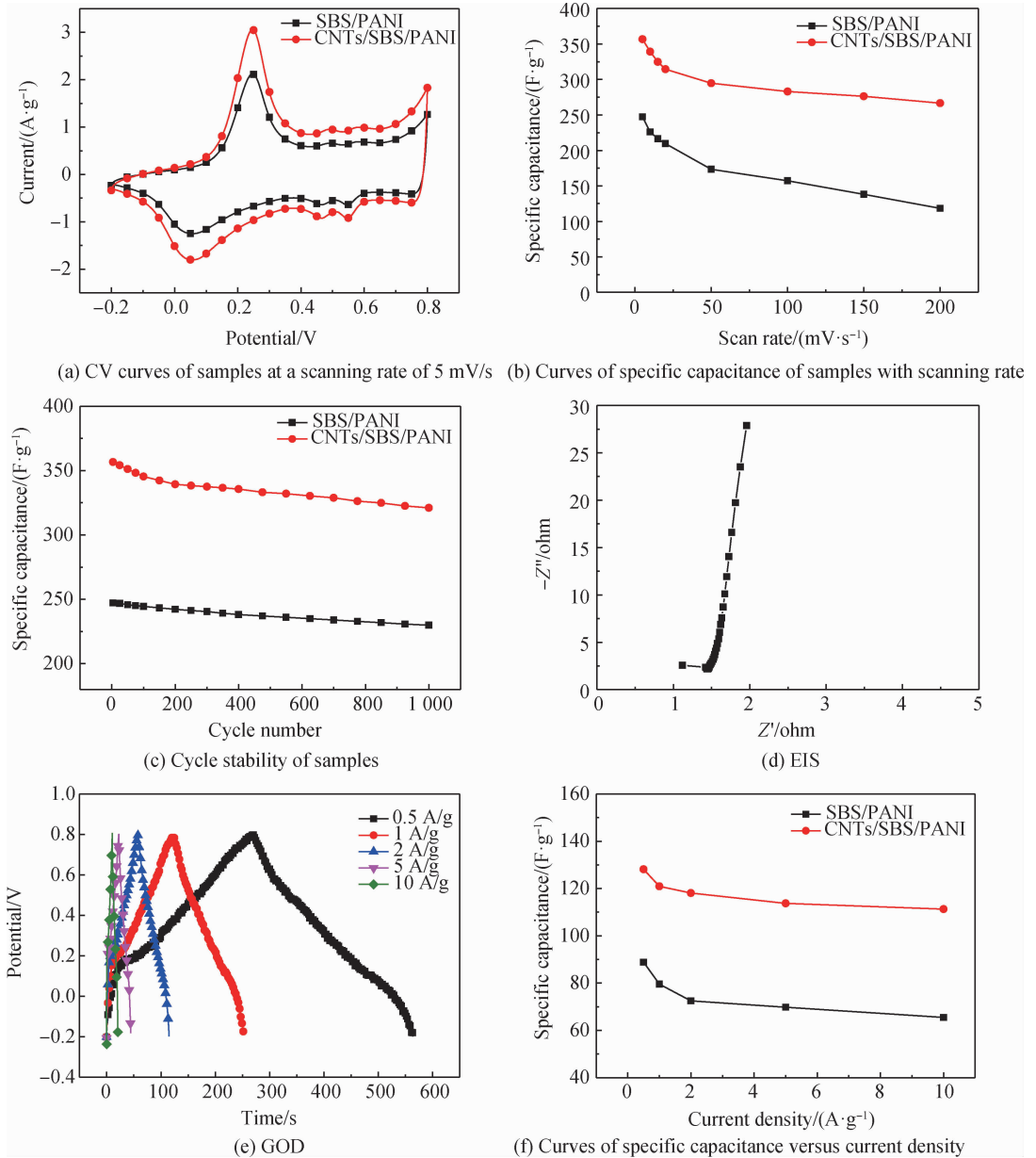


图 3 CNTs/SBS/PANI 复合材料的电化学性能测试

Fig. 3 Electrochemical performance test of CNTs/SBS/PANI composites

矩形的特征,同时还具有 PANI 的氧化还原特征峰,但是 CNTs/SBS/PANI 复合材料比 SBS/PANI 复合材料的响应电流更大, CV 峰面积更宽泛。通过式 (1) 计算得到试样的比电容随扫描速率的变化曲线如图 3 (b) 所示。在扫描速率为从 5 mV/s 变化到 50 mV/s 时, SBS/PANI 复合材料的电容保持率为 70%, CNTs/SBS/PANI 复合材料的电容保持率为 83%, 表明 CNTs/SBS/PANI 复合材料具有很好的倍率性能。从图 3 (c) 可以看出随着循环次数的增加, 曲线显示出与循环次数轴几乎平行的状态。当循环次数达到 1 000 时, CNTs/SBS/PANI 复合材料比电容的保持率为 90%, 与 SBS/PANI 复合材料相比, 具有更高的比电容以及良好的循环稳定性。该电容是 CNTs 产生的双电层电容和 PANI 产生的赝电容协同作用的结果。图 3 (d) 为 CNTs/SBS/PANI 复合材料的电化学阻抗谱图。阻抗谱图中低频区直线的斜率代表电解质离子扩散到电极的速度, 曲线越趋近于垂直说明离子扩散行为越快。从图中可以看出, 低频区的曲线偏向于垂直, 说明 CNTs/SBS/PANI 复合材料在稀硫酸电解液中具有较大的扩散速度, 具有理想的电容行为。图 3 (e) 中不同电流密度下 CNTs/SBS/PANI 复合材料的充放电曲线显示为对称的三角形, 而且在 10 A/g 的较高电流密度下, 充电部分依然与放电部分对称, 表明该材料具有良好的充放电可逆性。通过式 (2) 计算得到 CNTs/SBS/PANI

复合材料在不同电流密度下对应的比电容值为 128.2 F/g、120.9 F/g、118.1 F/g、113.7 F/g、111.3 F/g。通过图 3(f) 中曲线对比发现,在 0.5 A/g 的电流密度下,没有加入 CNTs 时比电容保持率为 73%,CNTs 的加入使得比电容保持率提高到 86%,说明 CNTs/SBS/PANI 复合材料有良好的倍率性能。这是因为 CNTs 具有较大的电极比表面积和电子转移率,可以为电极材料由于电解质离子反复嵌入和脱出引起的体积变化提供缓冲空间。

### 2.3.2 CNTs 用量对复合材料电化学性能的影响

从图 4 可以看出,不同配方试样的 CV 曲线呈现出相似且相对对称的形状,在 -0.2 V 到 0.8 V 之间的宽电位窗口内具有明显的氧化还原峰,表明复合材料具有良好的赝电容行为。第一组峰的位置在 0.2 V 到 0.3 V 左右,第二组峰在 0.55 V 左右,第三组峰在 0.45 V 左右,通过式(2) 计算得到扫描速率 5 mV/s 下不同实验组比电容值变化曲线,如图 5 所示。从图 5 中可以看出,比电容随着 CNTs 加入量增多而增大,实验组 3 的比电容值最大达到 356.7 F/g,此时 CNTs 的加入量占苯胺单体质量百分比 3%。其原因可能是 CNTs 管壁的碳原子主要为 sp 杂化,不仅可与相邻碳原子的 sp' 杂化轨道重叠成碳-碳  $\sigma$  键,还剩余一个 p 轨道,因而可与 PANI 共轭链上的  $\pi$  电子形成  $\pi$ - $\pi$  非共价键,这种  $\pi$ - $\pi$  共轭体系的形成有助于电子的离域,致使产物导电能力也加强<sup>[18]</sup>。但是继续增加 CNTs 会发生团聚现象从而使比电容降低。

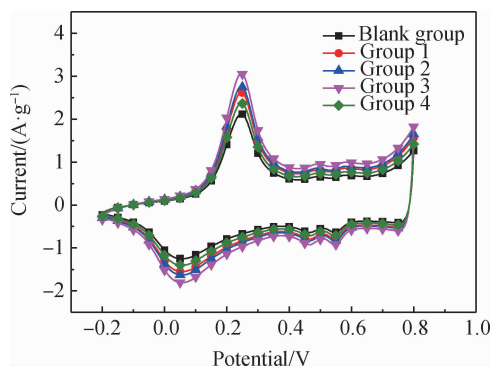


图4 扫描速率为 5 mV/s 下的不同实验组循环伏安曲线

Fig.4 CV curves of different experimental groups at a scanning rate of 5 mV/s

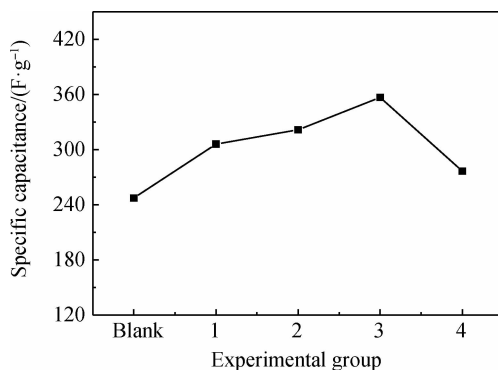


图5 扫描速率为 5 mV/s 下不同实验组的比电容值

Fig.5 Specific capacitance of different experimental groups at a scanning rate of 5 mV/s

## 3 结 论

以过硫酸铵为引发剂,植酸为掺杂酸,采用原位聚合法将 CNTs 和 SBS 引入导电聚合物体系中,制备了具有良好电化学性能的 CNTs/SBS/PANI 复合电极材料。

(1)通过红外光谱、扫描电镜对电极材料的结构和微观形貌进行了表征,发现 CNTs、SBS 成功加入到 PANI 体系中,形成三维纳米结构。

(2)通过循环伏安法、交流阻抗谱、恒电流充放电等电化学手段对材料的电化学性能进行了表征。结果表明加入 CNTs 可以提高复合材料的电荷存储能力,CNTs/SBS/PANI 复合电极材料比 SBS/PANI 复合材料具有更高的比电容、循环稳定性和倍率性能。

(3)当 CNTs 的加入量占苯胺单体质量百分比为 3%,在扫描速率为 5 mV/s 时,CNTs/SBS/PANI 复合电极材料的比电容最大为 356.7 F/g。该制备方法有望拓展聚合物作为高性能超级电容器电极材料的应用。

## 参 考 文 献

- [1] Anbalagan A, Sawant S. Brine solution-driven synthesis of porous polyaniline for supercapacitor electrode application[J]. Polymer, 2016, 87: 129-137.
- [2] Li L, Liang J J, Gao H E, et al. A solid-state intrinsically stretchable polymer solar cell[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2017, 9: 40523-40532.

- [3] Zhang Z, Yang Z, Deng J, et al. Stretchable polymer solar cell fibers[J]. *Small*, 2015, 11:675-680.
- [4] Zhang Q, Sun J, Pan Z, et al. Stretchable fiber-shaped asymmetric supercapacitors with ultrahigh energy density[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 219-228.
- [5] Wang X, Yang C, Wang G. Stretchable fluoroelastomer quasi-solid-state organic electrolyte for high-performance asymmetric flexible supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 14839-14848.
- [6] Ye S B, Feng J C, Wu P Y. Deposition of three-dimensional grapheme aerogel on nickel foam as a binder-free supercapacitor electrode[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(15): 7122-7129.
- [7] Wan H, Ying Z R, Liu X D, et al. Preparation and electrochemical properties of attapulgite-supported nitrogen-doped carbon@ NiCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites for supercapacitors[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017, 23(1): 28-35.
- [8] Luan Q, Xue C F, Zhu H Y, et al. Electrochemical synthesis of porous polyaniline electrodes using HKUST-1 as a template and their electrochemical supercapacitor property[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017, 23(1): 13-20.
- [9] Dong B, Zhang L, Wu Y. Highly conductive natural rubber-graphene hybrid films prepared by solution casting and in situ reduction for solvent-sensing application[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(23): 10561-10573.
- [10] Tian M, Ma Q, Li X, et al. High performance dielectric composites by latex compounding of graphene oxide-encapsulated carbon nanosphere hybrids with XNBR[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(29): 11144-11154.
- [11] Jia L C, Li Y K, Yan D X. Flexible and efficient electromagnetic interference shielding materials from ground tire rubber[J]. *Carbon*, 2017, 121: 267-273.
- [12] Ramuz M, Tee B C K, Tok J B H, et al. Transparent, optical, pressure-sensitive artificial skin for large-area stretchable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(24): 3223-3227.
- [13] Dong B, Wu S, Zhang L, et al. High performance natural rubber composites with well-organized interconnected graphene networks for strain-sensing application[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(17): 4919-4929.
- [14] Bhardwaj E, Prasher S, Kumar M, et al. Structural and thermal adaptations in polyaniline emeraldine salt composites with ferrous oxalate[J]. *J Electron Mater*, 2017, 46(2): 1261-1269.
- [15] 叶 瑾. 柔性聚苯胺基导电水凝胶的制备及其性能研究[D]. 无锡:江南大学,2018.
- [16] Pan L J, Yu G H, Zhai D Y, et al. Hierarchical nanostructured conducting polymer hydrogel with high electrochemical activity[J]. *PNAS*, 2012, 109(24): 9287-9292.
- [17] 王 康. 红外光谱结合神经网络测定改性沥青 SBS 含量[J]. *化学研究与应用*, 2018, 30(12): 1938-1942.
- [18] 李丹丹. 聚苯胺/碳纳米管复合材料的制备及性能研究[D]. 天津:河北工业大学,2010.