

花状聚苯胺微纳结构的制备与 电化学性能

张禹¹, 陈龙¹, 陈奥¹, 盛全康¹, 王传贵², 胡思泉¹, 陈韶云¹, 胡成龙¹

(1. 江汉大学柔性光电材料与技术教育部重点实验室, 光电材料与技术学院, 武汉 430056;

2. 中南橡胶集团有限责任公司, 宜昌 443001)

摘要 微纳结构电极具有高比表面积、可调控的形貌和独特的尺寸依赖性, 可以在充放电过程中提供有效的活性反应位点、改善电荷传输和存储, 从而在超级电容器中实现高效的电化学性能. 本文将苯胺单体溶解于弱酸性对甲苯磺酸/乙二醇/水混合溶剂中, 在冰水浴中通过苯胺单体氧化聚合制得低聚物片状模板; 然后将低聚物模板分散到溶有苯胺单体的硫酸水溶液中, 以过硫酸铵作为水溶性引发剂进一步引发聚合反应, 制备了具有纳米层级结构的花状聚苯胺(Polyaniline, PANI). 以导电碳布(CC)作为支撑基底, 将花状 PANI 用作超级电容器的电极材料, 对其电化学性能进行了研究. 结果表明, 在 1 A/g 的电流密度下, 花状 PANI 微纳结构电极的比电容值约为 433 F/g; 当电流密度从 1 A/g 增加到 10 A/g 时, 比电容值降低了 46.8%; 当电流密度为 10 A/g 时, 充放电循环 2000 次后的比电容损失率为 48.5%. 用花状 PANI 制备的对称性 PANI/CC||滤纸||PANI/CC 全固态柔性超级电容器在 550 W/kg 功率密度下的最大能量密度约为 20.65 Wh/kg.

关键词 聚苯胺; 花状微纳结构; 电极材料; 电化学性能; 超级电容器

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250241

Preparation and Electrochemical Properties of Flower-like Polyaniline Micro-nano Structure

ZHANG Yu¹, CHEN Long¹, CHEN Ao¹, SHENG Quankang¹, WANG Chuangui²,

HU Siqian¹, CHEN Shaoyun^{1*}, HU Chenglong^{1*}

(1. Key Laboratory of Flexible Optoelectronic Materials and Technology, Ministry of Education,
School of Optoelectronic Materials & Technology, Jianghan University, Wuhan 430056, China;

2. Zhongnan Rubber Group Co., Ltd., Yichang 443001, China)

Abstract Micro-nano structured electrodes have high specific surface area, controllable morphology and unique size-dependent characteristics, which can provide effective active reaction sites, and improve charge transfer and storage during charge/discharge process, thereby achieving high electrochemical performance in supercapacitors. In this paper, the aniline monomer was dissolved in a weakly acidic *p*-toluenesulfonic acid/ethylene glycol water mixed solvent, and the aniline monomer was oxidized and polymerized into an oligomer nanosheet template in an ice water bath. And then, the oligomer template was dispersed into the sulfuric acid aqueous solution containing aniline monomer, and ammonium persulfate was used as a water-soluble initiator to further initiate the polymerization reaction, then the flower-like polyaniline (PANI) with nano-hierarchical structure was successfully prepared. Using conductive

收稿日期: 2025-08-31. 网络首发日期: 2025-11-21.

联系人简介: 陈韶云, 女, 博士, 教授, 主要从事光电磁功能高分子材料的设计制备方面的研究. E-mail: cescsy@jhun.edu.cn

胡成龙, 男, 博士, 教授, 主要从事聚合物/金属微纳表面等离激元效应及其器件方面的研究. E-mail: ceshcl@jhun.edu.cn

基金项目: 教育部可持续化学工程与技术学科创新引智基地项目(批准号: D25004)资助.

Supported by the Sustainability Chemical Engineering and Technology Discipline Innovation Intelligence Base of Ministry of Education, China (No.D25004).

carbon cloth as the supporting substrate, flower-like PANI was prepared for electrode materials in supercapacitors, and its electrochemical properties were studied. The experimental results showed that the specific capacitance of the flower-like PANI micro-nano structure electrode was about 433 F/g at a current density of 1 A/g. The specific capacitance was only decreased by 46.8% when the current density increased from 1 A/g to 10 A/g. The specific capacitance loss was only 48.5% after 2000 charge-discharge cycles at 10 A/g. The single device prepared with flower-like PANI had a maximum energy density of approximately 20.65 Wh/kg at a power density of 550 W/kg.

Keywords Polyaniline; Flower-like micro-nano structure; Electrode material; Electrochemical performance; Supercapacitor

近几十年来, 超级电容器因具有循环寿命长、功率密度高、充放电快速及质量轻巧灵便等优点, 已成为能量转换和存储的重要潜在能源器件^[1-6]. 超级电容器可以通过两种不同的方式存储电荷: 一种是双电层电容器(EDLCs), 即电极活性材料界面上电解质离子通过物理吸附/解吸使EDLCs积累能量, 从而实现能量的存储和释放, 如高导电性和高表面孔隙率的碳材料是EDLCs的理想电极材料^[7]; 另一种是电极活性材料通过快速可逆的法拉第氧化还原反应储存电荷(赝电容), 如金属氧化物和导电高分子材料都属于超级电容器赝电容材料^[8,9]. 与EDLCs电极材料相比, 赝电容电极材料最大的优点是比电容值高, 因此有潜力成为高能量和高功率密度储能器件的电极材料.

在众多的导电聚合物中, 聚苯胺(Polyaniline, PANI)因其环境稳定性、易于合成、独特的掺杂/去掺杂机制以及与贵金属氧化物相比成本低等优点而备受关注^[10,11]. 用于超级电容器电极材料的PANI通常具有良好的电化学性能, 其比电容通常在233~1220 F/g之间^[12-15], 在低载量活性电极材料的情况下, 其比电容值高达3407 F/g^[16]. 由于PANI具有完全还原态(leucoemeraldine)、中间态(emeraldine)和完全氧化态(permigraniline)等多掺杂态结构, 因此PANI的电化学储能性与其电导率、掺杂态结构、微观形貌和电解质溶液的类型等紧密相关^[17]. 通常, PANI表现出的电化学性能需要电解质离子参与电极反应, 此时PANI与电解质离子的接触面积显得尤为重要, 即PANI的微观形貌决定了参与法拉第电极反应活性位点的多少, 这会影响到其电荷存储及比电容. 为了增加活性材料的比表面积以暴露更多的活性位点参与反应, 研究者们设计了不同微观形貌的PANI. Xu等^[18]利用MnO₂海胆球作为苯胺单体氧化聚合的自牺牲模板和氧化剂, 在稀溶液中制备了中空PANI海胆状微球结构, 这种结构使得PANI内表面和外表面都能充分与电解质离子接触, 有利于PANI电化学性能的提高, 其比电容值在5 mV/s的扫描速率下高达531 F/g. 本课题组^[19]利用导电碳纤维布作为导电支撑电极, 在苯胺硫酸稀溶液中通过原位聚合在碳纤维上制备了规整排列的PANI纳米阵列结构, 这种结构既具有较大的比表面积, 又能优化离子扩散路径、降低离子扩散电阻和电荷转移电阻, PANI可以在大电流密度下获得高的比电容, 其比电容值在1 A/g的电流密度下高达758 F/g, 电流密度从1 A/g增加到5 A/g时, 电容损失率仅为5%. 由此可见, 设计具有高比表面积的微纳结构对于进一步提高活性电极的电容性能具有重要意义.

本文基于前期的研究工作^[20-24], 采用两步合成法制备了一种具有纳米层级结构的花状PANI, 并将其用作超级电容器的电极材料研究了其电化学性能. 首先, 将苯胺单体溶于水和乙二醇的混合溶剂中, 以对甲苯磺酸(TsOH)作为结构导向剂、以过硫酸铵作为水溶性引发剂, 在冰水浴中将苯胺单体氧化聚合成低聚物; 然后, 将低聚物离心分离, 并分散到稀硫酸水溶液中, 加入适量的苯胺单体和过硫酸铵, 使苯胺低聚物继续氧化聚成长链分子, 最终得到花状PANI微纳结构. 实验结果表明, 由花状PANI结构制备的微纳电极的比电容约为433 F/g(1 A/g); 当电流密度从1 A/g增加10 A/g时, 其比电容值降低了46.8%; 当电流密度为10 A/g时, 充放电循环2000次后的比电容损失率为48.5%. 可见, 花状PANI用作超级电容的电极材料时表现出较好的电化学性能, 为本征PANI电极材料的形貌调控提供了思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

过硫酸铵[(NH₄)₂S₂O₈, APS]、乙二醇、浓硫酸(质量分数98%)和苯胺(ANI), 分析纯, 国药集团化

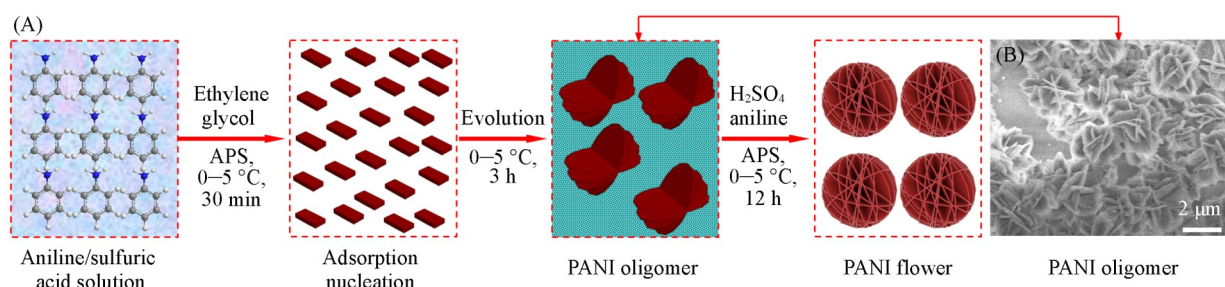
学试剂有限公司; 对甲苯磺酸, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; WOS1011 亲水型碳布 (Carbon cloth, CC), 台湾碳能公司; 蒸馏水用 GREEN-Q3-40T 型实验室级高纯水机 (南京易普达科技发展有限公司) 制备。

SU8000 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司; Nexsa 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国赛默飞公司; inVia 型拉曼光谱仪 (Raman), 英国雷尼绍公司; CHI 660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 实验部分

1.2.1 花状 PANI 的制备 室温下, 分别向 10 mL 去离子水与 15 mL 乙二醇的混合物中加入 0.56 g (6.0 mmol) ANI 与 1 mL 1 mol/L 的 TsOH (得到溶液 A) 和 1.37 g (6.0 mmol) APS (得到溶液 B), 均匀搅拌至完全溶解, 然后在冰浴 (0~5 °C) 下冷却 30 min; 将溶液 A 和 B 混合均匀, 在冰浴下 (0~5 °C) 反应 3 h 后离心分离, 用去离子水和无水乙醇洗涤至上层清液无色, 得到 0.5 g PANI 低聚物。

将 0.5 g PANI 低聚物分散至 50 mL 0.5 mol/L 的硫酸中, 并加入 70 μ L 苯胺单体, 超声分散, 在冰浴中静置 1 h 后, 加入 0.75 mmol APS, 磁力搅拌反应 12 h, 离心分离, 用去离子水和无水乙醇洗涤至上层清液无色, 于 60 °C 真空干燥 24 h, 得到花状 PANI, 合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Schematic diagram of the preparation of flower-like PANI micro-nano structure(A) and SEM image of PANI oligomer template(B)

1.2.2 花状 PANI 电极及对称性超级电容器的组装 将所制备的 PANI (质量分数 80%)、导电炭黑 (CB, 质量分数 10%) 和聚四氟乙烯溶液 (质量分数 10%, 聚四氟乙烯以 5% 质量分数分散在去离子水中) 混合分散到适量乙醇中形成黏性活性涂层溶液, 然后涂覆在 CC 电极表面, 于 60 °C 真空干燥 12 h 得到 PANI/CC 单电极, PANI 在电极上的负载量约为 3.36 mg。

将两片 PANI/CC 电极分别用作器件的阳极和阴极, 用普通滤纸作为隔膜 (尺寸与 CC 电极相同)。首先, 将电极及滤纸在 0.15 g/mL PVA/H₂SO₄ 水溶液中浸泡 12 h, 取出后在空气中自然晾干; 然后, 将两片 PANI/CC 电极和滤纸堆叠在一起, 形成三明治结构, 得到对称性 PANI/CC||滤纸||PANI/CC 全固态柔性超级电容器。将该电容器在室温下自然晾干后, 使用二电极体系测试其电化学性能。

1.3 电化学测试

采用三电极测试模式 (以饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝为对电极, PANI/CC 为工作电极), 在 1 mol/L H₂SO₄ 电解质溶液中对单电极进行循环伏安 (CV)、恒流充放电 (GCD)、电化学阻抗谱 (EIS) 和循环稳定性测试。

2 结果与讨论

2.1 花状 PANI 的制备与表征

ANI 单体在混合溶剂中容易形成低聚物模板。如, Zhou 等^[25,26]将 ANI 单体溶解在 HCl/异丙醇/水溶液中, 形成螺旋纳米带状 PANI 低聚物模板, 再通过链增长制备出大分子链的 PANI 螺旋纳米带。基于该研究基础, 本文先将 ANI 单体溶解于 TsOH/乙二醇/水溶液中, 此时 TsOH 既是弱酸, 又是结构导向剂。在弱酸性环境下, APS 引发苯胺单体氧化生成低聚体, 这些低聚物中含有对醌亚胺单元, 氨基氢原子与亚氨基氮或羰基氧之间易于形成氢键, 从而聚集成纳米片状晶核, 该晶核即为 PANI 链增长的模板。

[Scheme 1(B)]. 将低聚物模板分散至强酸溶液(0.5 mol/L 硫酸水溶液)中,加入苯胺单体和 APS, 苯胺的氧化聚合沿着模板结构进行链增长, 最终形成花状结构[图 1(A)]. 所制备的 PANI 具有纳米层级结构花状形貌, 花瓣从中心向外辐射, 相互连接形成了一种微孔、高比表面积的微观结构. 在高放大倍率下, 众多的纳米片聚集形成了三维花状结构[图 1(B)]. 花状 PANI 的形态较为均一, 其直径约为 2~3 μm , 叶片直径约为 200~300 nm, 厚度约为 20~30 nm, 叶片边缘弯曲, 表面纹理较粗糙[图 1(C)]. 未加入低聚物模板剂制备 PANI 的 SEM 如图 S1(见本文支持信息)所示, 其形貌为不规则的球形.

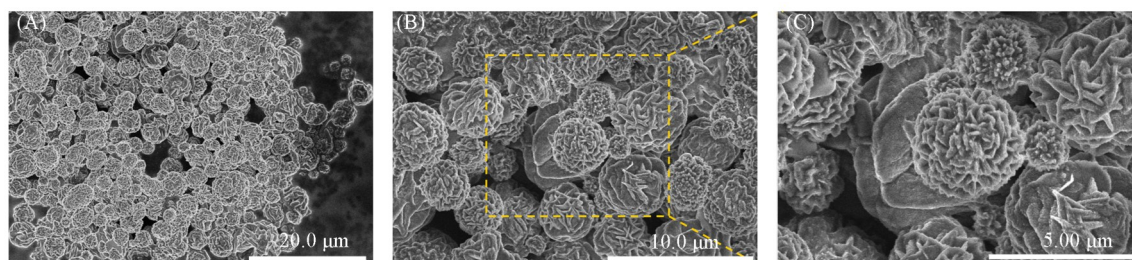


Fig. 1 SEM images of flower-like PANI micro-nano structure with different magnifications

花状 PANI 微纳结构的拉曼光谱[图 2(A)]中出现了 PANI 的特征散射峰: 1620 cm^{-1} 处的散射峰归属于—C—C 伸缩振动; 1598 cm^{-1} 处的散射峰归属于分子链中醌环的—C=C 伸缩振动; 1493 cm^{-1} 处的散射峰归属于分子链中苯环的—C=C—伸缩振动; 1262 cm^{-1} 处的散射峰归属于—C—N⁺极化形式的伸缩振动; 1174 cm^{-1} 处的散射峰归属于祖母绿盐中—C—H 的弯曲振动; 824 cm^{-1} 处的散射峰归属于—C—N—C 弯曲振动; 525 cm^{-1} 处的散射峰归属于芳香环中的苯变形振动^[27]. 未加入低聚物模板剂制备的 PANI 的拉曼光谱如图 S2(见本文支持信息)所示, 其特征散射峰与花状 PANI 基本相同, 说明两种 PANI 的分子结构相同. 由花状 PANI 微纳结构的能谱图[图 2(B)]可见, PANI 主要由 C, N 和 O 3 种元素组成, 其比例(原子分数)分别为 90.6%, 5.8% 和 3.6%, C 和 N 的含量占比为 96.4%, 其中 O 元素可能来源于污染性的 O₂ 或未干燥的 H₂O. C, N 和 O 3 种元素在花状 PANI 上的元素分布如图 2(C)~(F)所示,

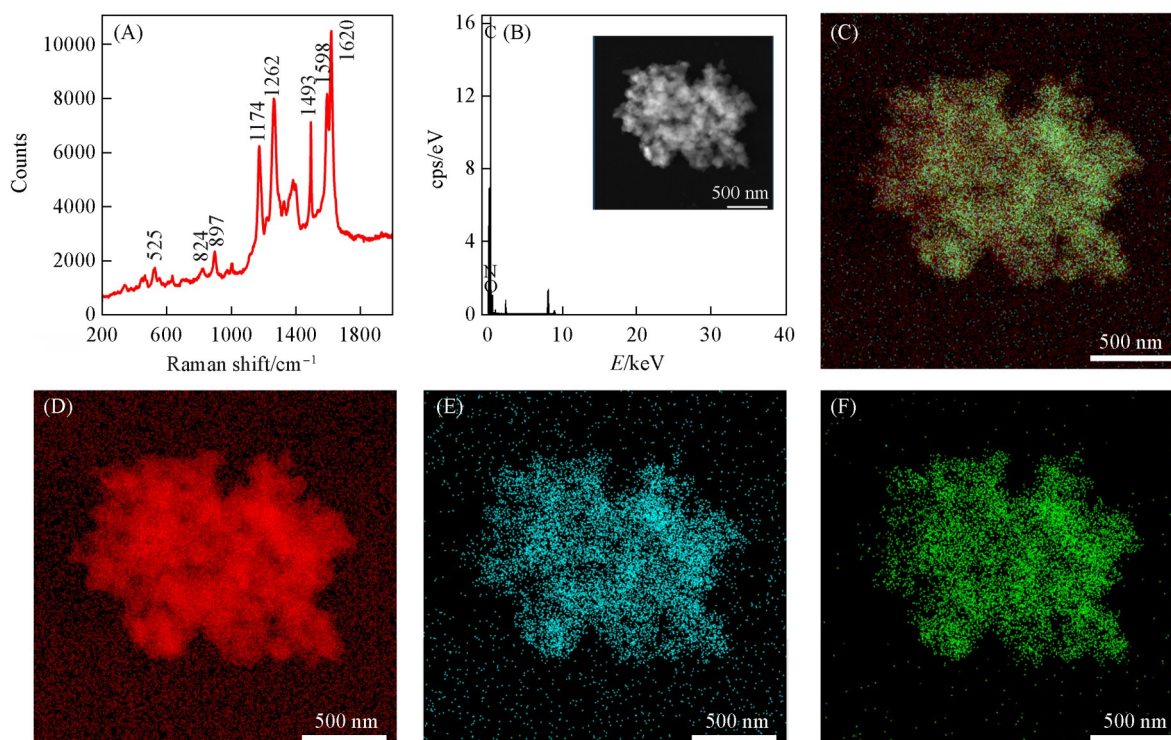


Fig. 2 Raman spectrum(A), EDS curve(B), total element mapping(C) and chemical element mappings of C(D), O(E) and N(F) of flower-like PANI micro-nano structure

表明C, N和O元素均匀分布在花状微纳结构上。

图3为花状PANI微纳结构的XPS谱图。由图3(A)可见,花状PANI微纳结构中存在C, N, O和S元素,其中S元素来自残余的过硫酸铵和硫酸,O元素可能来源于未蒸发的水或污染性的O₂^[28],C和N元素来源于PANI。花状PANI的C_{1s} XPS谱可拟合出3个能级峰:284.3 eV处的峰对应于C—C中的sp²-C,285.6 eV处的峰对应于C—N中的sp³-C,286.9 eV处的峰对应于C—C中的sp³-C^[29][图3(B)];O_{1s} XPS谱可拟合出531.2和532.6 eV处的两个能级峰,分别对应于污染性的O₂和未蒸发的H₂O[图3(C)];N_{1s} XPS谱拟合出399.2,399.8和400.5 eV处的3个能级峰,分别对应于醌环中的亚胺(—N=)、苯环中的胺(—NH—)和祖母绿盐中的正电荷氮(—NH⁺—)^[21,28][图3(D)]。

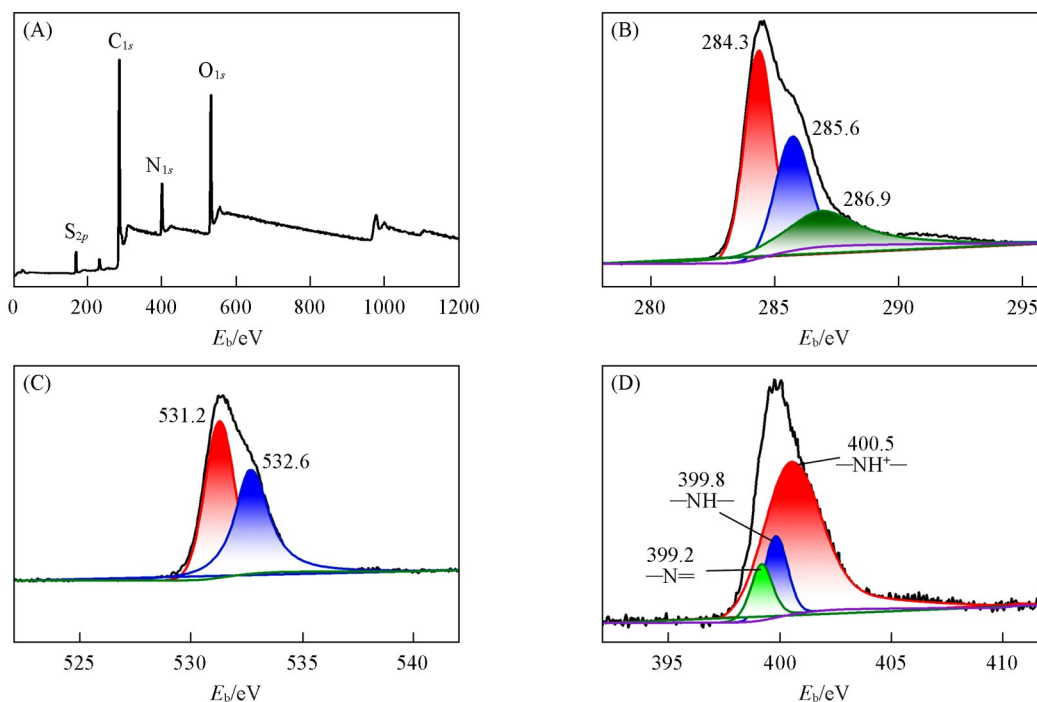


Fig. 3 XPS wide-scan spectrum(A) and C_{1s}(B), O_{1s}(C) and N_{1s}(D) core-level XPS spectra of flower-like PANI

图4(A)为花状PANI均匀分散在水中的UV-Vis光谱。在269和368 nm处出现两个明显的吸收峰,分别归属于苯环中的 π - π^* 跃迁和极化子跃迁^[30,31]。图4(B)为花状PANI的热失重曲线,其热分解过程包括两个阶段:在第I阶段(0~150 °C)中质量减轻了1%~2%,归因于未蒸发的水和少量未反应的试剂从PANI链中的释放;在第II阶段(200~600 °C)中质量减轻了50%,这是由于PANI分子链的降解所致,同时DTG曲线在245和327 °C处出现了两个信号峰,分别是由于低分子量聚合物的失去和高分子量聚合物的降解所致^[32]。

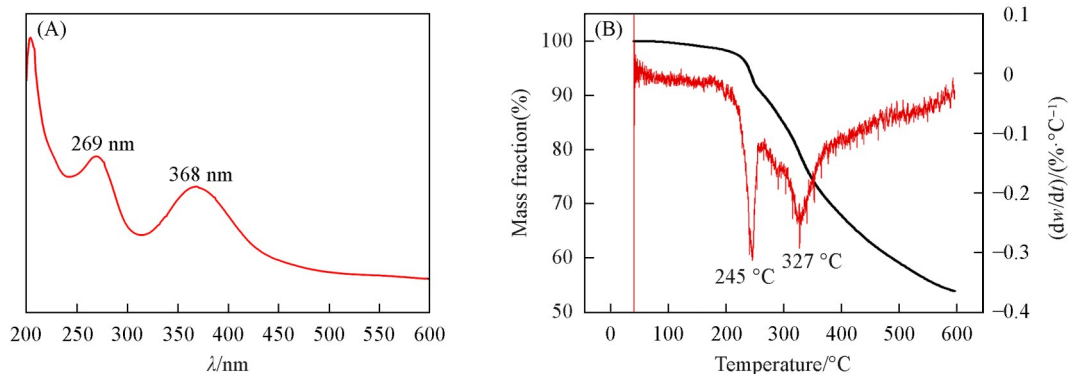


Fig. 4 UV-Vis absorption spectrum(A) and TG-DTG curves(B) of flower-like PANI micro-nano structure

2.2 PANI/CC 电极的性能

采用三电极体系, 在 1 mol/L H₂SO₄ 电解质溶液中测试 PANI/CC 电极的电化学性能. 图 5(A) 为 PANI/CC 电极在扫描速率 10~200 mV/s 下的 CV 曲线, 在低扫描速率(10~50 mV/s)下, CV 曲线上能明显观察到氧化还原峰, 且氧化峰和还原峰电位随扫描速率增大分别向正方向和负方向移动; 当扫描速率大于 50 mV/s 时, CV 曲线上的氧化还原峰逐渐消失, 这是因为在高扫描速率下, 电子在电极材料内的响应速度滞后于扫描速率. 图 5(B) 示出 CV 曲线的峰值电流与扫描速率平方根的关系, 阳极电流(I_a)和阴极电流(I_c)的拟合方程分别为: $y=0.01212x+0.00197$ 和 $y=-0.01343x+0.01338$, 线性曲线的斜率几乎相等, 即拟合曲线具有良好的对称性, 表明 PANI/CC 电极发生氧化还原反应时具有快速的电流响应和良好的准可逆性. 图 5(C) 和 (D) 示出了 PANI/CC 电极在 1~10 A/g 电流密度范围内的 GCD 曲线和库仑效率. 充放电曲线呈现出较好的对称性, 表明制备的 PANI/CC 电极具有较好的赝电容行为^[33].

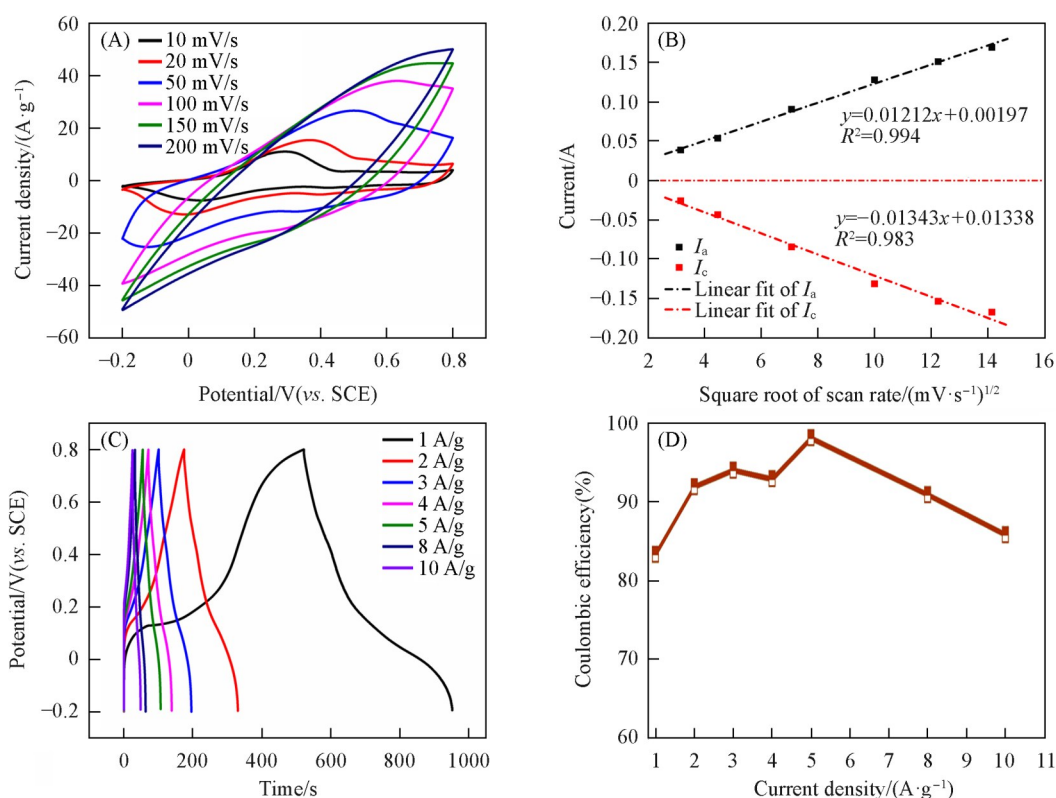


Fig. 5 CV curves of PANI/CC at different scan rates(A), the linear relationship between the peak current and the square root of the scan rate(B), GCD curves(C) and coulombic efficiency(D) of PANI/CC at different current densities

图 6 示出了由 PANI/CC 电极的 GCD 和 CV 曲线计算得到的比电容值与电流密度和扫描速率之间的关系. 当扫描速率为 10 mV/s 时, PANI/CC 电极的比电容为 357 F/g; 当电流密度为 1 A/g 时, PANI/CC 电极的比电容为 433 F/g, 且电流密度从 1 A/g 增加到 10 A/g 时, 比电容仅降低 46.8%, 表明 PANI/CC 电极具有良好的倍率性能. 图 S3 (见本文支持信息) 示出了未加入低聚物模板剂制备的 PANI 的电化学性能. 当扫描速率为 10 mV/s 和电流密度为 1 A/g 时, 其比电容值分别为 187 和 286 F/g, 低于花状 PANI 电极.

在 10⁻²~10⁵ Hz 频率范围内对 PANI/CC 电极进行交流阻抗测试, 得到的 EIS 曲线如图 7(A) 所示. 高频区呈不完全的半圆, 半圆直径代表电极材料与电解质界面处的界面电荷转移电阻($R_{ct}=6.53 \Omega$), 实轴的非零截距代表溶液的内阻($R_{sol}=2.0 \Omega$), R_{sol} 是电解质本体电阻和电极与电解质接触电阻的集体效应^[13,34,35]. 低频区交流阻抗谱的斜率与离子的扩散效率紧密相连, 斜率越大, 离子的扩散效率越高, 电极体系的内阻越小^[13]. 由图 7(A) 可见, PANI/CC 的 EIS 曲线在低频区直线斜率较大, 说明花状 PANI 的内阻较小. 在 10 A/g 电流密度下进行循环稳定性测试 [图 7(B)]. 经过 2000 次循环充放电后, PANI/CC

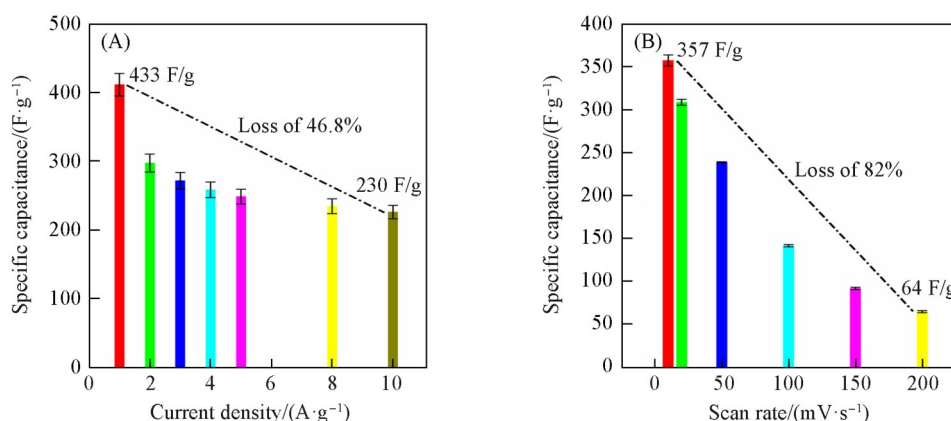


Fig. 6 Specific capacitance of PANI/CC electrode at different current densities(A) and scan rates(B)

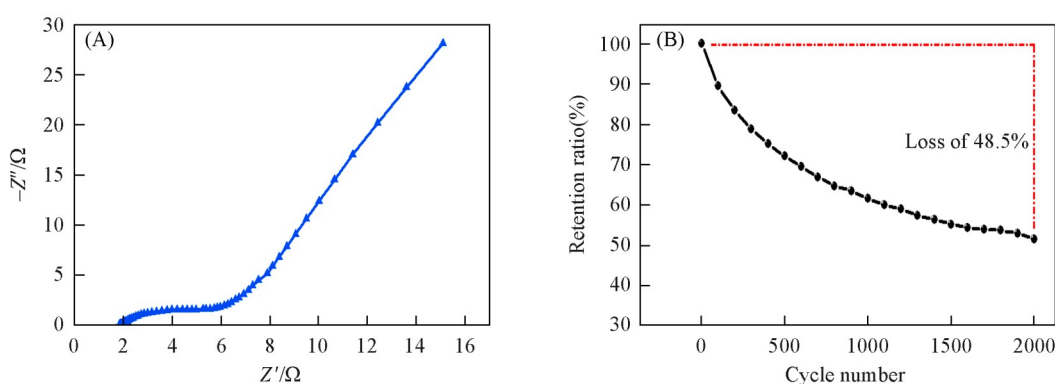


Fig. 7 EIS curve of PANI/CC electrode in the frequency range of 10^{-2} — 10^5 Hz(A) and the specific capacitance loss of PANI/CC electrode after 2000 cycles of charge/discharge at a current density of 10 A/g(B)

电极的比电容损失率为48.5%，优于或接近于先前报道的纯PANI电极的循环寿命：四方中空PANI(循环1000次，电容损失率为49.6%)^[20]、中空螺旋纳米带PANI(循环1000次，电容损失率为28.7%)^[21]、中空微球PANI(循环500次，电容损失率为55%)^[36]和中空微球PANI@Carbon(循环1000次，电容损失率为60%)^[37]。在循环充放电过程中，本征PANI的分子链因体积不断膨胀/收缩导致分子链发生裂解，活性电极材料的电化学性能下降；而花状PANI由于具有典型的纳米层级结构，能使分子链的裂解得到缓冲，从而延长电极材料的循环寿命。未加入低聚物模板剂制备的PANI的EIS曲线和循环寿命曲线如图S4(见本文支持信息)所示，其界面电荷转移电阻约为34.06 Ω，循环2000次后的电容损失率为59% (电流密度为10 A/g)，相比之下，花状PANI具有更好的电化学性能。

2.3 对称性PANI/CC||滤纸||PANI/CC全固态柔性超级电容器的性能

对称性PANI/CC||滤纸||PANI/CC全固态柔性超级电容器的CV曲线在扫描速率10~50 mV/s范围内呈类矩形，表明所制备的全固态柔性超级电容器具有较理想的赝电容行为[图8(A)]。对称性PANI/CC||滤纸||PANI/CC全固态柔性超级电容器的GCD曲线呈对称的三角形，表明器件具有较高的库仑效率和优异的可逆性[图8(B)]。根据GCD曲线计算出单个全固态柔性超级电容器的比电容可达148 F/g (1.0 A/g)(图9)。根据下式计算全固态柔性超级电容器的能量密度(E , Wh/kg)和功率密度(P , W/kg)^[38,39]：

$$E = C_s \times (\Delta V)^2 / 7.2 \quad (1)$$

$$P = E \times 3600 / \Delta t \quad (2)$$

由图10可见，在550 W/kg的功率密度下，对称性PANI/CC||滤纸||PANI/CC超级电容器的最大能量密度约为20.65 Wh/kg；在12.43 Wh/kg的能量密度下，最大功率密度约为6390 W/kg，高于或接近于四方中空PANI器件(在250 W/kg的功率密度下，能量密度为14.56 Wh/kg)^[20]、中空螺旋纳米带PANI器件(在500 W/kg的功率密度下，能量密度为14.37 Wh/kg)^[21]、PANI/高氯酸(HClO₄)器件(在283 W/kg的

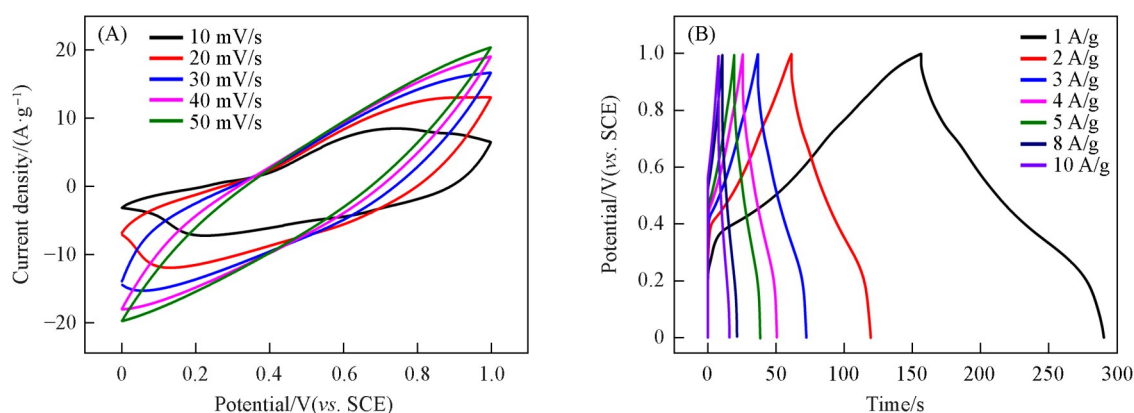


Fig. 8 CV(A) and GCD(B) curves of single PANI/CC||filter paper||PANI/CC device at different scan rates and current densities, respectively

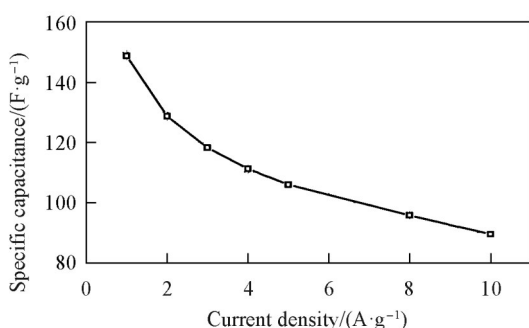


Fig. 9 Relationship between specific capacitance and current density of single PANI/CC||filter paper||PANI/CC device

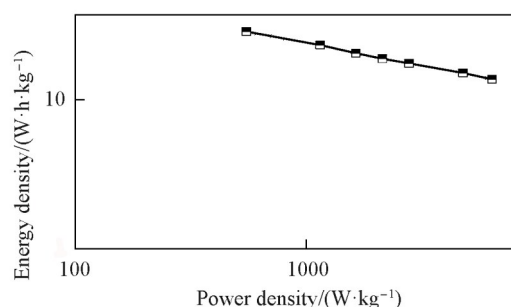


Fig. 10 Ragone plots of single PANI/CC||filter paper||PANI/CC device(D)

功率密度下, 能量密度为 12.57 Wh/kg)^[40]和 PANI 纸状器件(在 2189 W/kg 的功率密度下, 能量密度为 7.1 Wh/kg)^[41]. 实验结果表明, 花状 PANI 作为超级电容器的电极材料使用时有较高的能量密度, 可应用于小型便携式设备的储能器件.

3 结 论

采用两步法制备了花状 PANI 微纳结构: (1) 在弱酸性对甲苯磺酸/乙二醇/水混合溶剂中, 将苯胺单体氧化成低聚物片状模板; (2) 将低聚物片状模板分散到强酸性硫酸水溶液中, 进一步使苯胺单体氧化聚合形成花状 PANI 微纳结构. 花状 PANI 微纳结构具有典型的纳米层级结构, 能增大电极材料与电解液的接触面积, 暴露更多的电化学活性位点, 同时也能提供离子和电子快速转移通道. 在 1 A/g 的电流密度下, 由花状 PANI 微纳结构制备的电极的比电容可达 433 F/g, 电流密度从 1 A/g 增加 10 A/g 时, 其比电容保持率为 53.2%, 表现出较好的倍率性. 当电流密度为 10 A/g 时, 循环 2000 次后, 花状 PANI 电极的比电容保持率为 51.5%, 高于先前报道的数值. 分析原因可能是花状 PANI 的纳米层级结构能使分子链的裂解得到缓冲, 延长了电极材料的循环寿命. 对称性 PANI/CC||滤纸||PANI/CC 超级电容器在 550 W/kg 的功率密度下, 最大能量密度约为 20.65 Wh/kg; 在 12.43 Wh/kg 的能量密度下, 最大功率密度约为 6390 W/kg. 本文研究结果为本征 PANI 电极材料的形貌调控及在超级电容器电极材料中的应用提供了思路.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250241>.

参 考 文 献

[1] Şahin M. E., Blaabjerg F., Sangwongwanich A. A., *Energies*, 2022, 15(3), 674

- [2] Guo L., Hu P., Wei H., *J. Energy Storage*, **2023**, *65*, 107269
- [3] Molahalli V., Chaithrathree K., Singh M. K., Agrawal M., Krishnan S. G., Hegde G., *J. Energy Storage*, **2023**, *70*, 108062
- [4] Dar M. A., Majid S. R., Satgunam M., Siva C., Ansari S., Arularasan P., Ahamed S. R., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *70*, 10—28
- [5] Wang Y., Xu T., Liu K., Zhang M., Cai X. M., Si C., *Aggregate*, **2024**, *5*(1), e428
- [6] Li M., Hao Y. S., Yang Z. B., Yun J., Liang X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(4), 647—653
- [7] Shao Y., El-Kady M. F., Sun J., Li Y., Zhang Q., Zhu M., Wang H., Dunn B., Kaner R. B., *Chem. Rev.*, **2018**, *118*(18), 9233—9280
- [8] Naskar P., Maiti A., Chakraborty P., Kundu D., Biswas B., Banerjee A., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*(4), 1970—2017
- [9] Zhai Z. Q., Lu Y. M., Liu G. Y., Ding W. L., Cao B. B., He H. Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(1), 3—19
- [10] Shaheen S. S., Oladepo S., Ali Ehsan M., Iali W., Alenaizan A., Nahid S. M., Oyama M., Al-Betar A. R., Aziz M. A., *The Chem. Record*, **2024**, *24*(1), e202300105
- [11] Chu X., Yang W., Li H., *Mater. Horiz.*, **2023**, *10*(3), 670—697
- [12] Heme H. N., Alif M. S., Rahat S. S., Shuchi S. B., *J. Energy Storage*, **2021**, *42*, 103018
- [13] Li J., Ren Y., Ren Z., Wang S., Qiu Y., Yu J., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*(46), 23307—23315
- [14] Xu J., Wang K., Zu S. Z., Han B. H., Wei Z., *ACS Nano*, **2010**, *4*(9), 5019—5026
- [15] Wang K., Huang J., Wei Z., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*(17), 8062—8067
- [16] Kuila B. K., Nandan B., Böhme M., Janke A., Stamm M., *Chem. Commun.*, **2009**, *38*, 5749—5751
- [17] Namsheer K., Rout C. S., *RSC Adv.*, **2021**, *11*(10), 5659—5697
- [18] Xu D., Sheng Q. K., Chen A., Chen L., Zhang Y., Zhu C., Chen J., Chen S. Y., Hu C. L., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, *7*(6), 3544—3554
- [19] Hu C. L., Zhang X. Y., Liu B., Chen S. Y., Liu X. Q., Liu Y. M., Liu J. Y., *Electrochim. Acta*, **2020**, *338*, 135846
- [20] Xu D., Chen A., Sheng Q. K., Hu G., Chen L., Zhang Y., Chen S. Y., Hu C. L., *J. Power Sources*, **2025**, *638*, 236627
- [21] Chen S. Y., Xu D., Chen L., Zhang Y., Hu C. L., Zhang L., Chen J., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, *5*(12), 10303—10314
- [22] Liu B., Zhang X. Y., Chen S. Y., Hu C. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(3), 498—507(刘奔, 张行颖, 陈韶云, 胡成龙. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(3), 498—507)
- [23] Chen S. Y., Xu D., Chen L., Zhang Y., Zhang Y. F., You Q. L., Hu C. L., Chen J., *CIESC J.*, **2023**, *74*(5), 2228—2238(陈韶云, 徐东, 陈龙, 张禹, 张远方, 尤庆亮, 胡成龙, 陈建. 化工学报, **2023**, *74*(5), 2228—2238)
- [24] Xu D., Tian D., Chen L., Zhang Y., You Q. L., Hu C. L., Chen S. Y., Chen J., *CIESC J.*, **2023**, *74*(3), 1379—1389(徐东, 田杜, 陈龙, 张禹, 尤庆亮, 胡成龙, 陈韶云, 陈建. 化工学报, **2023**, *74*(3), 1379—1389)
- [25] Zhou C., Ren Y., Han J., Xu Q., Guo R., *ACS Nano*, **2019**, *13*(3), 3534—3544
- [26] Zhou C., Ren Y., Han J., Gong X., Wei Z., Xie J., Guo R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*(30), 9417—9425
- [27] Trchová M., Morávková Z., Bláha M., Stejskal J., *Electrochim. Acta*, **2014**, *122*, 28—38
- [28] Pan C., Gu H., Dong L., *J. Power Sources*, **2016**, *303*, 175—181
- [29] Han M. G., Im S. S., *Polymer*, **2000**, *41*(9), 3253—3262
- [30] Zhao Y., Tomšik E., Wang J., Morávková Z., Zhigunov A., Stejskal J., Trchová M., *Chem-Asian J.*, **2016**, *8*(1), 129—137
- [31] Zhou C., Han J., Guo R., *Macromolecules*, **2009**, *42*(4), 1252—1257
- [32] Wang S., Tan Z., Li Y., Sun L., Zhang T., *Thermochim. Acta*, **2006**, *441*(2), 191—194
- [33] Li G. R., Feng Z. P., Zhong J. H., Wang Z. L., Tong Y. X., *Macromolecules*, **2010**, *43*(5), 2178—2183
- [34] Xu D., Xu Q., Wang K., Chen J., Chen Z., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2014**, *6*(1), 200—209
- [35] Zhai Z. Q., Lu Y. M., Liu G. Y., Ding W. L., Cao B. B., He H. Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(1), 3—19
- [36] Tan Y. T., Ran F., Wang L. R., Kong L. B., Kang L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, *127*, 1544—1549
- [37] Lei Z., Chen Z., Zhao X. S., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 19867—19874
- [38] Liu B., Zhang X. Y., Tian D., Li Q., Zhong M., Chen S. Y., Hu C. L., Ji H. B., *ACS Omega*, **2020**, *5*(50), 32395—32402
- [39] Fan Z., Yan J., Wei T., Zhi L., Ning G., Li T., Wei F., *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 2366—2375
- [40] Zhang M., Nautiyal A., Du H., Wei Z., Zhang X., Wang R., *Electrochim. Acta*, **2021**, *376*, 138037
- [41] Meng C., Liu C., Chen L., Hu C., Fan S., *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4025—4031

(Ed.: W, K, M)