

# 聚三苯胺/活性炭电极的电化学性能研究

余秋洁, 魏志凯, 郑明森, 董全峰\*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 应用异相沉淀法制备聚三苯胺/活性炭复合材料. SEM 及电化学测试表明:聚三苯胺与活性炭复合后, 材料的粒径从 150 nm 左右下降到几十 nm, 该电极具有良好的倍率性能和循环性能, 0.5 C 倍率放电容量从 88.5 mAh/g 增至 105 mAh/g 左右, 40 C 倍率放电容量约达 70 mAh/g 左右, 1000 周循环的容量基本不衰减.

**关键词:** 聚三苯胺(PTPAn); 超级电容器; 导电聚合物

**中图分类号:** O646; TM912.9

**文献标识码:** A

聚三苯胺(PTPAn)有类似聚对苯(PPP)高电子导电率骨架, 又具备聚苯胺(PAn)单元的高能量密度, 是理想的超级电容器电池正极材料候选<sup>[1-3]</sup>. PTPAn 为有机空穴传输材料, 其氧化还原反应如图 1 所示.

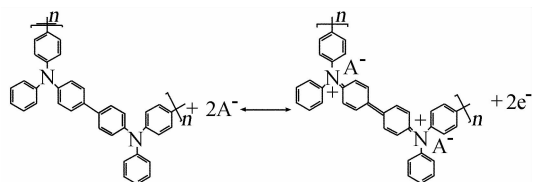


图1 PTPAn 的氧化还原反应

Fig. 1 Redox reaction of the PTPAn

PTPAn 的充放电过程经由电解液阴离子嵌脱完成<sup>[4]</sup>. 就聚三苯胺类空穴传输导电聚合物而言, 嵌脱阴离子的量取决于聚合物容量. 对导电聚合物, 其网络结构愈发达, 内部纳米空隙率愈高, 嵌入的阴离子就愈多. 借助聚三苯胺与活性炭(高比表面)复合即可改善其网络结构, 充分利用其分子间隙, 使材料容量和功率得以提高. 据此, 本文应用异相沉淀法合成了聚三苯胺, 并与活性炭复合, 研究该电极在 EC: DMC: EMC/1 mol · L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> 电解液中的电化学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 PTPAn 及其复合物的制备

#### 1) PTPAn 的制备

在氮气氛围搅拌(磁力)下, 将 0.1 mol 三氯化铁催化剂加入到 200 mL 0.25 mol/L 三苯胺氯仿溶液中, 持续搅拌 6 h. 将反应后的溶液倒在甲醇中使其析出, 经甲醇反复洗涤, 重结晶后, 真空干燥(50 °C, 12 h), 即得淡黄色产物.

#### 2) PTPAn/活性炭复合物

将 0.1 g PTPAn 溶于氯仿溶液配成近饱和的溶液, 0.1 g 活性炭分散于丙酮中, 在搅拌下, 用恒压滴液漏斗将 PTPAn 的氯仿溶液滴入活性炭丙酮溶液, 滴加完毕后产物抽滤, 沉淀物经真空干燥(50 °C, 12 h), 即得 PTPAn/活性炭复合物.

### 1.2 正极制备

将活性物质, 乙炔黑, 粘合剂 LA 按 70: 20: 10 (by mass) 比调制成浆料, 以水为溶剂, 球磨成浆液, 涂在铝片(预处理的)上, 干燥, 压片得到极片.

### 1.3 材料表征与测试

样品的红外光谱表征使用 Nicolet Avatar 360 红外光谱仪, 并在 500 至 4000 cm<sup>-1</sup> 波数区间采集数据. Varioel 元素分析仪测定样品元素组成. S4800 型场发射电子显微镜和 1530 型场发射电子显微镜观察样品形貌.

以 PTPAn/活性炭为正极, 锂片为负极, 电解液 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC + DMC + EMC (by volume, 1:

1: 1),隔膜 Celgard 2400,在手套箱中组装成 2016 型扣式电池. 充放电测试使用多通道电池测试仪(新威).

2 结果与讨论

2.1 PTPAn 及 PTPAn/活性炭复合材料物性表征

PTPAn 及其复合材料元素分析结果如表 1 所示. 可见,该复合材料中碳含量约占 50% .

表 1 PTPAn 及 PTPAn/活性炭复合材料的元素分析  
Tab.1 Element analysis of the PTPAn and PTPAn/active carbon materials

Element	PTPAn	PTPAn/active carbon
N	5.38	2.78
C	84.69	90.47
H	4.88	2.80

图 2 示出 PTPAn 材料的红外谱图. 据图可指认合成的材料为聚三苯胺,图中在  $1276\text{ cm}^{-1}$  和  $819\text{ cm}^{-1}$  处显示的乃 C—C 键伸缩振动峰, $1593\text{ cm}^{-1}$ 和  $1087\text{ cm}^{-1}$ 处的分别为醌式结构 C=C 振动和 C—H 弯曲振动峰.

图 3 为 PTPAn 和 PTPAn/活性炭复合材料的 SEM 照片. 如图可见,合成的 PTPAn 材料由大小约 150 nm 的纳米颗粒团聚而成,而在复合材料中,颗粒尺寸减小至十几到几十 nm 之间.

2.2 PTPAn/活性炭电极充放电曲线

图 4 给出 PTPAn 电极和 PTPAn/活性炭电极在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  EC/DMC/EMC(1: 1: 1,by vol-

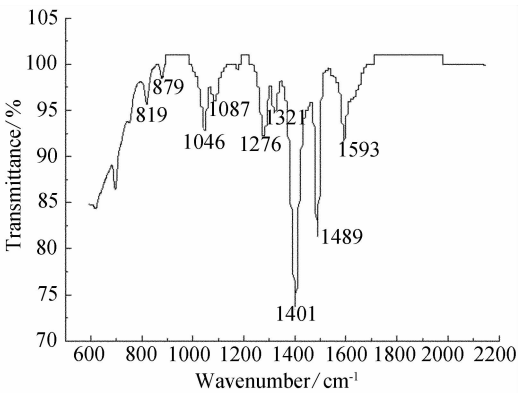


图 2 PTPAn 的红外谱  
Fig.2 FT-IR spectrum of the as-prepared PTPAn

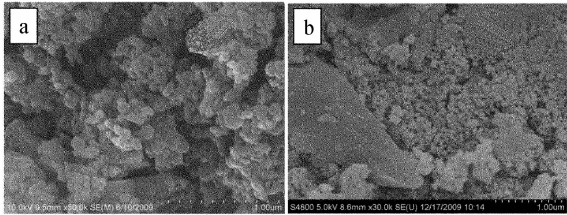


图 3 PTPAn(a)及 PTPAn/活性炭复合材料(b)的扫描电镜照片  
Fig.3 SEM image of the as-prepared PTPAn (a) and PTPAn/active carbon compound (b)

ume) 中于 0.5C (54.5 mA/g) 倍率下的充放电曲线. 从图看出,PTPAn 材料在 3.6 V 附近有一较明显的充放电平台,而 PTPAn/活性炭电极的充放电曲线(近似直线)则呈现出电容曲线特征. 与 PTPAn 电极相比,该电极的放电比容量大大提高,由 88.5 mAh/g 升至 105.5 mAh/g,接近其理论容量 109 mAh/g,首圈的充放电效率也从 60% 左右提高到 90% .

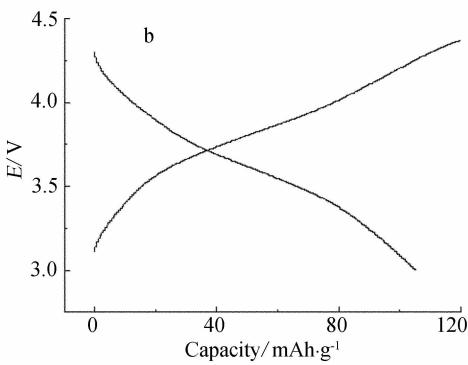
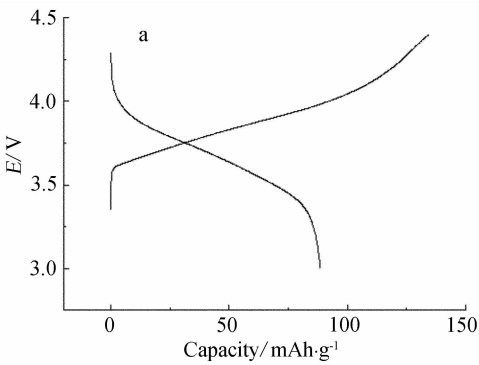


图 4 PTPAn(a)及 PTPAn/活性炭电极(b)0.5C 的充放电曲线  
Fig.4 Charge and discharge curves of the as-prepared PTPAn (a) and PTPAn/active carbon compound (b) at 0.5 C rate

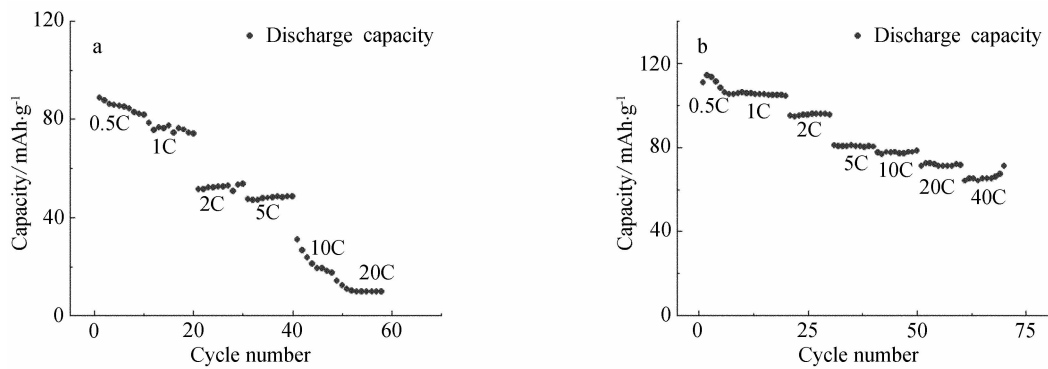


图 5 PTPAn(a)和 PTPAn/活性炭电极(b)在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> EC/DMC/EMC (1: 1: 1,by volume) 溶液中不同倍率下的容量曲线

Fig. 5 Specific capacity of the PTPAn (a) and PTPAn/active carbon compound (b) in 1 mol · L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC/DMC/EMC (1: 1: 1,by volume) solution at different charge/discharge rates

图 5 为 PTPAn 电极和 PTPAn/活性炭电极在不同充放电倍率下的容量曲线. 显然,PTPAn/活性炭电极的倍率性能大大优于 PTPAn 材料. 随着充放电倍率的提高,PTPAn 电极的容量迅速衰减,20C 倍率的充放电容量仅为 9.7 mAh/g,该值为 0.5C 倍率下的 11%. 相同条件下,PTPAn/活性炭电极 20C 倍率的放电容量保持率达到 67% ,40C 倍率下容量仍达 65 mAh/g 以上.

图 6 为 PTPAn/活性炭电极 40 C 高充放电倍率下的充放电寿命曲线. 经过 1000 周的循环测试,复合材料的放电容量还保持在 73 mAh/g 左右,基本没有衰减,充放电效率大体达到 99% 以上.

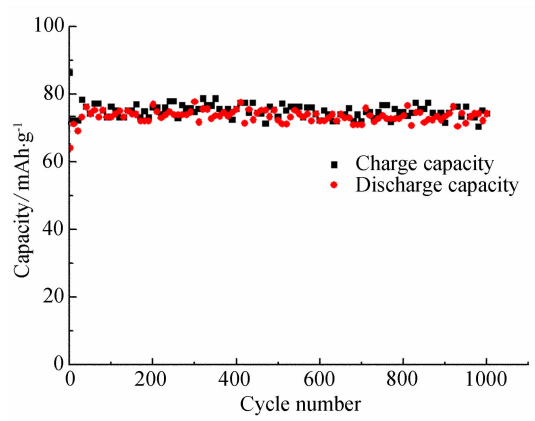


图 6 40 C 倍率 PTPAn/活性炭电极充放电寿命

Fig. 6 Cycling performance of the PTPAn/active carbon compound at 40 C rate

### 3 结 论

由异相沉淀合成的 PTPAn/活性炭复合材料,粒径达几十 nm. 该电极 0.5C 倍率放电容量 105 mAh/g,40C 倍率放电容量仍有 70 mAh/g. 1000 周循环充放电效率还达 99% .

### 参考文献(References):

[1] Feng J K,Cao Y L,Ai X P,et al. Polytriphenylamine: A high power and high capacity cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. J Power Sources,2008, 177(1):199-204.

[2] Satoh M,Tabata M,Kaneto K,et al. Characteristics of rechargeable battery using conducting poly(*p*-phenylene) film[J]. Jpn J Appl Phys,1986,25(1):L73-L74.

[3] Yakushchenko I K,Kaplunov M G,Efimov O N,et al. Polytriphenylamine derivatives as materials for hole transporting layers in electroluminescent devices [J]. Phys Chem Chem Phys,1999,1(8):1783-1785.

[4] Petr A,Kvarnstrom C,Dunsch L,et al. Electrochemical synthesis of electroactive polytriphenylamine[J]. Synth Met,2000,108(3):245.

[5] György Inzelt. Conducting polymers[M]. Eötvös Berlin Heidelberg:Springer,2008.

## Electrochemical Performance of Polytriphenylamine as a Novel Non-Aqueous Supercapacitor Cathode Material

SHE Qiu-jie, WEI Zhi-kai, ZHENG Ming-sen, DONG Quan-feng\*

(*State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

**Abstract:** The PTPAn/active carbon compounds were synthesized by heterogeneous precipitation method. The SEM results show that the size of the PTPAn decreases from about 150 nm to few ten nanometers after being incorporated with active carbon. The PTPAn/active carbon compounds have excellent rate and cycling performance; the discharge capacity increases from 88.5 mAh/g to 105 mAh/g at 0.5 C charge/discharge rate and can reach to 70 mAh/g even at 40 C charge/discharge rate. And the capacity retention of the PTPAn/active carbon compounds remain almost unchanged after 1000 cycles at 40 C charge/discharge rate.

**Key words:** polytriphenylamine; supercapacitor; conducting polymer