聚苯胺纳米粒子的可控制备及其 在超级电容器中的应用

孔德领,廖磊平,赵博俊,周 昆,吴 丹*

湖南城市学院材料与化学工程学院,湖南 益阳

收稿日期: 2025年3月11日; 录用日期: 2025年4月4日; 发布日期: 2025年4月14日

摘要

聚苯胺(PANI)因其较高的电导率、良好的环境稳定性和高赝电容特性,在能源存储领域受到广泛关注。本 文采用原位聚合法,分别以纳米Fe₃O₄和SiO₂为模板,成功制备了尺寸约为30nm的Fe₃O₄@PANI纳米粒子 和直径约为100nm的单分散SiO₂@PANI纳米球。通过将上述尺寸可控的纳米粒子引入MXene基体中,制 得Fe₃O₄@PANI/MXene和SiO₂@PANI/MXene复合膜,二者展现出增强的电容性能。Fe₃O₄@PANI/MXene 和SiO₂@PANI/MXene所组装的超级电容器的比电容分别为193.7 F/g (1 A/g)和197.3 F/g (2 A/g),显 著优于纯的MXene (168.8 F/g)。此外,基于SiO₂@PANI/MXene的超级电容器还表现出优异的倍率性能。 上述结果表明,聚苯胺纳米粒子的引入可有效改善MXene的电容性能,突显其在先进超级电容器应用中 的潜在价值。

关键词

超级电容器,聚苯胺,纳米粒子,模板法,MXene

The Controllable Preparation and Properties of Polymer Nanoparticles for Supercapacitor

Deling Kong, Leiping Liao, Bojun Zhao, Kun Zhou, Dan Wu*

College of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang Hunan

Received: Mar. 11th, 2025; accepted: Apr. 4th, 2025; published: Apr. 14th, 2025

Abstract

Polyaniline (PANI) has garnered significant interest in energy storage applications owing to its

*通讯作者。

superior electrical conductivity, environmental stability, and remarkable pseudocapacitive properties. In this study, Fe_3O_4 @PANI nanoparticles (~30 nm in diameter) and monodisperse SiO₂@PANI nanospheres (~100 nm in diameter) were synthesized via an *in situ* polymerization method using nano-Fe₃O₄ and nano-SiO₂ as templates, respectively. The incorporation of these size-controlled nanoparticles into MXene matrices yielded Fe₃O₄@PANI/MXene and SiO₂@PANI/MXene composite films, both exhibiting enhanced capacitive performance. The fabricated supercapacitors demonstrated specific capacitances of 193.7 F·g⁻¹ (at a current density of 1 A·g⁻¹) for Fe₃O₄@PANI/MXene and 197.3 F·g⁻¹ (at 2 A·g⁻¹) for SiO₂@PANI/MXene, significantly surpassing that of pristine MXene (168.8 F·g⁻¹). Furthermore, the SiO₂@PANI/MXene-based supercapacitor displayed outstanding rate capability. These findings highlight that the integration of PANI nanoparticles effectively improves the capacitive behavior of MXene, underscoring its promising potential for advanced supercapacitor applications.

Keywords

Supercapacitor, Polyaniline, Nanoparticles, Template Method, MXene

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

聚苯胺(PANI)作为一种典型的导电聚合物,具有较高的电导率、良好的生物相容性、原料价廉易得、 结构可控、合成简便以及可逆的掺杂/脱掺杂特性,因此在能源存储[1]、电催化[2]、吸附[3]、传感器[4]等 领域展现出广泛的应用前景。近年来,随着纳米技术的发展,聚苯胺的纳米结构调控成为研究热点。与 传统的块状聚苯胺相比,纳米结构的聚苯胺具有更高的比表面积、更优异的电导率以及更强的反应活性, 这使其在电化学储能领域具有显著优势[5]。目前,研究人员已经成功制备了多种低维纳米结构的聚苯胺, 如纳米纤维[5]、纳米管[6]和纳米粒子等[1]。在制备纳米结构导电聚合物的方法中,模板法、功能质子酸 辅助法、表面活性剂辅助法以及电化学聚合法等被广泛应用[7]。其中,模板法因其能够精确控制纳米材 料的形貌和尺寸而备受青睐。然而,如何进一步调控聚苯胺纳米粒子的形貌,制备尺寸均一、结构完整 且具有小尺寸的聚苯胺纳米粒子,仍然是当前研究中的一个挑战。

本文分别以 Fe₃O₄纳米粒子和 SiO₂纳米粒子作为模板,通过原位聚合法制备了聚苯胺纳米粒子,并系统研究了不同模板法制备的聚苯胺纳米粒子的形貌及其形成机理。为了进一步探究这些纳米粒子的电化学性能,我们将其与优异电导率和电容行为的二维材料 MXene 复合,制备了聚苯胺/MXene 复合膜,并研究了其在超级电容器中的应用。本研究不仅为聚苯胺纳米材料的制备提供了新的方法和实验依据,还为其在电化学储能领域的应用提供了理论支持。

2. 实验方法

2.1. 实验材料

苯胺盐酸盐、过硫酸铵、氟化锂、浓盐酸、浓硫酸、氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O)、三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)购 于国药集团化学试剂有限公司,钛碳化铝粉体购于莱州凯烯陶瓷材料有限公司,二氧化硅(SiO₂)纳米粒子 购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司,所有试剂无需提纯直接使用。

2.2. 聚苯胺纳米粒子的制备

1) Fe₃O₄@PANI 纳米粒子的制备

首先将 FeCl₂·4H₂O (5.6 mmol)和 FeCl₃·6H₂O (11.2 mmol)溶于蒸馏水中,在氮气保护下剧烈搅拌并升 温至 50℃。将氨水溶液(25%, 12.5 mL)快速加入溶液中,溶液立即变为黑色。反应 30 min 后,待反应溶 液冷却至室温后通过磁力分离收集 Fe₃O₄纳米粒子,并用蒸馏水将纳米粒子进一步洗涤五次。

将 200 mg 所制备的 Fe₃O₄纳米粒子用去离子水分散。然后用 5 mL 去离子水将 0.14 g 苯胺盐酸盐溶 解,随后滴入 Fe₃O₄纳米粒子水分散液中,搅拌分散 3 h 后冰浴。然后滴入冷的过硫酸铵(APS)水溶液, 继续搅拌反应 24 h。其中, APS 与苯胺的摩尔比为 1.5:1。待反应完成后,用磁分离的方法洗去低聚体和 杂质,得到 Fe₃O₄@PANI 纳米粒子。用去离子水重新分散 Fe₃O₄@PANI 纳米粒子,备用。

2) SiO2@PANI 纳米粒子的制备

将 0.2g 苯胺单体和 0.8g 二氧化硅纳米粒子溶于 50 mL 去离子水中,随后用盐酸溶液(35 wt%)将 pH 调为 3,剧烈搅拌 1 h。然后将 0.26g APS 溶解于 2 mL 去离子水中,并加入到上述苯胺/二氧化硅分散液中,室温反应 12 h 后离心收集固体,得到 SiO₂@PANI 纳米粒子。用去离子水重新分散 SiO₂@PANI 纳米 粒子,备用。

2.3. 聚苯胺纳米粒子/MXene 复合膜的制备

首先根据文献方法制备 MXene [8]。然后将适量 Fe₃O₄@PANI 水分散液缓慢滴入到 MXene 溶液中, 搅拌分散均匀后,真空抽滤成膜,随后干燥得到 Fe₃O₄@PANI/MXene 复合膜。其中, MXene 含量为 10 mg, MXene 与 Fe₃O₄@PANI 的质量比为 5:1。采用同样的方法,将 SiO₂@PANI 纳米粒子替换 Fe₃O₄@PANI 制 得 SiO₂@PANI/MXene 复合膜。同时,还在相同条件下,不加纳米粒子制备了纯 MXene 复合膜。

2.4. 结构与性能表征

样品的微观形貌是通过扫描电子显微镜(S-4800,日本日立公司)表征。

样品的电化学性能是通过电化学工作站(CHI760E)表征的。首先将所制备的复合膜裁剪成 1×1 cm² 大小,在 H₂SO₄ (1 mol/L)溶液中浸泡 12 h 以上。再将两片复合膜作为电极,中间用纤维素隔膜隔开,组 装成三明治结构的器件,铂丝作导线,再用玻璃板及夹子将器件固定。将所制备的器件分别进行循环伏 安法(CV)、恒定流充放电(GCD)、电化学阻抗(EIS)测试。其中,EIS 的测试条件为: 10⁵~0.01 Hz,交流电 振幅为 5 mV。比电容(C,F/g)的计算公式为: C=4(I× Δ t)/(Δ V×m); 能量密度(E,Wh/kg)的计算公式为: E=C Δ V²/(8×3.6); 功率密度(P,W/kg)的计算公式为: P=(E×3600)/ Δ t,其中 I、 Δ t、 Δ V、m 分别为恒电 流充放电测试中加载的电流(A)、放电时间(s)、窗口电压(V)、单片电极质量(g)。

3. 结果与讨论

3.1. 不同模板法制备的聚苯胺纳米粒子的形貌及形成机理分析

图 1(a)和图 1(b)分别为 Fe₃O₄ 以及 Fe₃O₄@PANI 纳米粒子的扫描电子显微镜(SEM)图。从图中可观察 到 Fe₃O₄ 纳米粒子的大小均匀,尺寸大小约为 12 nm 左右,且出现了团聚。将其作为模板制得的 Fe₃O₄@PANI 呈黏连的纳米粒子状,粒子的直径 30 nm 左右。纳米粒子尺寸的变化充分印证了 PANI 与 Fe₃O₄复合得到 Fe₃O₄@PANI。纳米粒子之间出现黏连的原因有两方面:1) Fe₃O₄ 纳米粒子尺寸太小,不 可避免地出现了轻微的团聚现象,从而使得部分聚苯胺包覆在团聚体上,无法得到完全单分散的纳米粒 子;2) 苯胺单体包覆在 Fe₃O₄ 表面发生聚合得到纳米粒子的同时,部分游离在溶液中的苯胺单体也会发 生聚合,并与其它纳米粒子反应,而出现黏连。 从以上 SEM 的分析结果可知, Fe₃O₄@PANI 纳米粒子形成的机理可能为: 1) Fe₃O₄纳米粒子分散在 水溶液中时表面含有羟基, 且带负电; 苯胺溶于水中带正电,可以通过静电吸附作用以及配位作用附着 在 Fe₃O₄纳米粒子表面。2) Fe³⁺可引发部分苯胺的聚合反应形成聚苯胺,并牢固地附着在 Fe₃O₄表面。3) 当加入过硫酸铵引发剂后,包覆在 Fe₃O₄ 纳米粒子表面的苯胺继续生长,同时游离在溶液中的苯胺聚合 形成聚苯胺并附着在形成的纳米粒子上,最终形成 Fe₃O₄@PANI 纳米粒子。



Figure 1. SEM images of (a) nano-Fe₃O₄ and (b) Fe₃O₄@PANI nanoparticles 图 1. (a) 纳米 Fe₃O₄和(b) Fe₃O₄@PANI 纳米粒子的 SEM 图



Figure 2. SEM images of (a) nano-SiO₂ and (b) SiO₂@PANI nanoparticles 图 2. (a) 纳米 SiO₂和(b) SiO₂@PANI 纳米球的 SEM 图

图 2(a)和图 2(b)分别为 SiO₂纳米粒子以及 SiO₂@PANI 纳米粒子的 SEM 图。从图 2 中可观察到 SiO₂ 纳米粒子呈单分散状态,形状规整,尺寸大小均匀,直径约为 12 nm。将该 SiO₂纳米粒子作为模板制得 的 SiO₂@PANI 纳米粒子呈现形状规整的直径约为 100 nm 左右的球状。SiO₂@PANI 纳米粒子较大的直径 可能源于 PANI 在酸性条件下较高的聚合度以及纳米粒子的自组装形成。SiO₂@PANI 纳米球的形成机理 可能为: SiO₂ 纳米粒子表面含有大量的羟基,带负电,可与带正电的苯胺单体发生静电吸附作用,使得 苯胺吸附在 SiO₂纳米粒子表面;当加入引发剂后,苯胺发生聚合形成聚苯胺包覆在 SiO₂表面,同时纳米 粒子发生自组装得到 SiO₂@PANI 纳米球。

3.2. 电化学性能分析

MXene 材料具有优异电导率和电容行为,是近几年超级电容器电极材料研究的热点和重点。为探究不同模版制备的聚苯胺纳米粒子在超级电容器中的潜在应用价值,将所制备的 Fe₃O₄@PANI 和 SiO₂@PANI 纳米粒子与 MXene 材料复合,分别制得 Fe₃O₄@PANI/MXene 和 SiO₂@PANI/MXene 膜,并将其组装成对称超级电容器,对其电化学性能进行了研究。

图 3 为 MXene、Fe₃O₄@PANI/MXene 与 SiO₂@PANI/MXene 膜所组装的超级电容器在不同扫描速率 下的 CV 曲线,以及 CV 曲线对比图。在低扫描速率下(图 3(a)),纯的 MXene 的 CV 曲线呈现类似矩形 状,同时在 0~0.4 V 间出现了明显的氧化还原峰,印证了赝电容的存在。该赝电容主要归因于电子转移以 及氧功能基团的质子化作用引起的钛不同氧化态之间的转变[9]。Fe₃O₄@PANI/MXene 的 CV 曲线形状类 似于 MXene,但其在 0 至 0.4 V 电压区间内表现出更为显著的氧化还原峰,并且曲线所围的面积明显增大, 表明其具有更高的比电容。这可能归因于 Fe₃O₄@PANI 纳米粒子的插层作用有效抑制了 MXene 片层间的 堆积,从而提高了 MXene 赝电容的利用率;此外,Fe₃O₄@PANI 中 PANI 的氧化还原反应也在一定程度上 促进了电极电容的提升。相比之下,SiO₂@PANI/MXene 除了 0~0.4 V 间的氧化还原峰外,在 0.55 V 左右 出现了明显的 PANI 氧化还原峰,赝电容明显增强。随着扫描速率的增加,MXene、Fe₃O₄@PANI/MXene 与 SiO₂@PANI/MXene 的 CV 曲线均未出现明显的变形,同时具有较小的峰电位偏移和较高的电容保持 率,表明其具有较快的电荷传输动力学。





此外,在 MXene、Fe₃O₄@PANI/MXene 与 SiO₂@PANI/MXene 对应的氧化还原电位处,它们的 GCD 曲线(图 4(a))也出现了明显的充放电平台,这一结果与 CV 曲线的分析结论相一致,进一步验证了相关 推断。同时,它们的 GCD 曲线均表现出较好的对称性,表明其具有较高的库伦效率。根据不同电流密

度下的 GCD 曲线计算得到的比电容如图 4(b)所示。纯的 MXene 在电流密度为 1 A/g 时的比电容为 168.8 F/g。当电流密度增加至 20 A/g 时,其比电容为 120 F/g,约为起始电容的 71%。当引入 Fe₃O₄@PANI 纳米粒子后,Fe₃O₄@PANI/MXene 在 1 A/g 时的比电容为 193.7 F/g,明显高于纯的 MXene,但其在 1~20 A/g 时的倍率性能(66.7%)略有下降。当引入 SiO₂@PANI 纳米粒子后,SiO₂@PANI/MXene 在 2 A/g 时 表现出最高的比电容,高达 197.3 F/g。同时,且 SiO₂@PANI/MXene 在 20 A/g 时的比电容仍高达 171.5 F/g,约为起始电容值的 91%,远高于纯的 MXene 和 Fe₃O₄@PANI/MXene。从 EIS 曲线(图 4(c))可以观 察到,纯的 MXene、Fe₃O₄@PANI/MXene 和 SiO₂@PANI/MXene 均呈现较小的实轴截距和可忽略的半圆,表现出较小的溶液电阻和电荷转移电阻,具有较高的电导率[8]。此外,SiO₂@PANI/MXene 在功率 密度为 800 W/kg 的功率密度下的能量密度高达 6.85 Wh/kg (图 4(d)),具有潜在的实际应用价值。综合 以上分析可知 Fe₃O₄@PANI 和 SiO₂@PANI 纳米粒子的引入可有效改善 MXene 的电容行为,这可能是 由于纳米粒子的插层作用拓宽了 MXene 片层间的距离,抑制片层的堆积,促进了电荷的存储和迁移,同时 PANI 的引入增加了赝电容贡献,进而提高了比电容。此外,SiO₂@PANI/MXene 的比电容和倍率 性能优于 Fe₃O₄@PANI/MXene,这可能是由于单分散的较大尺寸的 SiO₂@PANI 纳米粒子更有利于结构的稳固性。



Figure 4. The electrochemical performance of the supercapacitors assembled with MXene, $Fe_3O_4@PANI/MXene$ and $SiO_2@PANI/MXene$: (a) GCD curves (2 A·g⁻¹); (b) The capacitance at various current densities; (c) EIS curves; (d) The energy density versus power density

图 4. 基于 MXene、Fe₃O₄@PANI/MXene 与 SiO₂@PANI/MXene 膜的超级电容器的电化学性能:(a) GCD 曲线(2 A/g); (b) 不同电流密度下的比电容曲线; (c) EIS 曲线; (d) 能量密度与功率密度关系曲线

4. 结论

本论文分别以 Fe₃O₄和 SiO₂为模板,成功制备了两种尺寸大小不同的聚苯胺纳米粒子。以 Fe₃O₄为 模板制得的 Fe₃O₄@PANI 呈现尺寸为 30 nm 左右的纳米粒子状;而以 SiO₂为模板时,纳米粒子发生了自 组装,得到的 SiO₂@PANI 为尺寸为 100 nm 左右的单分散的纳米球。不同尺寸的纳米粒子引入 MXene 可 在一定程度上缓解纳米片层的自堆积,使得相应的 Fe₃O₄@PANI/MXene 和 SiO₂@PANI/MXene 膜均具有 较快的电荷传输动力学,表现出较高良好的电容行为。其中,Fe₃O₄@PANI/MXene 和 SiO₂@PANI/MXene 所组装的超级电容器的电容分别为 193.7 F/g (1 A/g)和 197.3 F/g (2 A/g),明显优于纯的 MXene (168.8 F/g)。 且大尺寸的 SiO₂@PANI 纳米粒子引入更有利于结构的稳固性,使得 SiO₂@PANI/MXene 基超级电容器表 现出优异的倍率性能,其 1~20 A/g 时的电容保留率高达 91%。可见,聚苯胺纳米粒子的引入可有效改善 MXene 的电容行为,在超级电容器领域具有潜在的应用价值。

基金项目

湖南省大学生创新创业训练计划项目(湘教通[2022]174号)。

参考文献

- [1] 徐东,田杜,陈龙,张禹,尤庆亮,胡成龙,陈韶云,陈建.聚苯胺/二氧化锰/聚吡咯复合纳米球的制备及其电化 学储能性[J]. 化工学报, 2023, 74(3): 1379-1389.
- [2] Zeng, Z., Küspert, S., Balaghi, S.E., Hussein, H.E.M., Ortlieb, N., Knäbbeler-Buß, M., et al. (2023) Ultrahigh Mass Activity Pt Entities Consisting of Pt Single Atoms, Clusters, and Nanoparticles for Improved Hydrogen Evolution Reaction. *Small*, **19**, Article 2205885. <u>https://doi.org/10.1002/smll.202205885</u>
- [3] 陈韶云,徐东,陈龙,张禹,张远方,尤庆亮,胡成龙,陈建. 单层聚苯胺微球阵列结构的制备及其吸附性能[J]. 化工学报, 2023, 74(5): 2228-2238.
- [4] 杨琳, 张钰桐, 覃炜雯, 等. 聚苯胺的制备及其在传感检测中的应用[J]. 海南师范大学学报(自然科学版), 2024, 37(2): 174-178.
- [5] 王彪, 陈鼎智, 马安宁, 等. 聚苯胺纳米线复合材料的制备与储能性分析[J]. 中国表面工程, 2023, 36(3): 121-131.
- [6] 焦盛清, 王延敏, 张凯. 导电聚苯胺纳米管制备及应用的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2024, 42(2): 91-95.
- [7] 吕秋丰, 张佳音, 何志伟. 苯胺与吡咯共聚物空心球的自组装制备及性能[J]. 高分子学报, 2012(3): 299-306.
- [8] Dong, J., Hua, L., Lu, Z., Xie, F., Xu, X., Guo, Z., et al. (2024) Double Cross-Linking System for Constructing Tortuosity-Lowered and Strength-Enhanced Porous MXene Films with Superior Capacitive Performance and Electromagnetic Shielding Efficiency. *Energy Storage Materials*, 72, Article 103686. <u>https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103686</u>
- [9] Hu, M., Zhang, H., Hu, T., Fan, B., Wang, X. and Li, Z. (2020) Emerging 2D MXenes for Supercapacitors: Status, Challenges and Prospects. *Chemical Society Reviews*, 49, 6666-6693. <u>https://doi.org/10.1039/d0cs00175a</u>