

2016-02-29

Improving the Electrochemical Properties of Polyaniline by Doping with Silver Ions

Hui XU

College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
xuhui@lut.cn

Jin-juan PU

Yong CHEN

Jian LIU

Recommended Citation

Hui XU, Jin-juan PU, Yong CHEN, Jian LIU. Improving the Electrochemical Properties of Polyaniline by Doping with Silver Ions[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(1): 64-69.

DOI: 10.13208/j.electrochem.151029

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss1/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.151029

Artical ID:1006-3471(2016)01-0064-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(1): 64-69

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Ag⁺掺杂聚苯胺的制备及其电容特性研究

徐 惠*, 蒲金娟, 陈 泳, 刘 健

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 以苯胺为单体, 采用界面聚合法合成了不同浓度的 Ag⁺ 掺杂的聚苯胺(PANI/Ag⁺), 使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)和场发射扫描电镜(SEM)等手段对其结构和形貌进行了分析和表征. 在 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 电解液中, 通过循环伏安(CV)、恒流充放电(CP)以及电化学阻抗(EIS)等技术研究了其电化学性能. 结果表明, 当电流密度为 5 mA·cm⁻² 时, PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 的比电容达 529 F·g⁻¹, 循环 1000 次后比电容保持 51%, 相对于无 Ag⁺ 掺杂的 PANI, 表现出更优良的电化学电容特性.

关键词: 聚苯胺; Ag⁺; 比电容; 掺杂

中图分类号: O646

文献标识码: A

作为一种新型储能器件, 超级电容器具有功率密度高、充电速度快、循环寿命长、使用范围宽以及环境友好等优点, 已成为化学电源发展的重要内容之一. 多孔炭、氧化物和导电聚合物均可作为超级电容器的电极材料. 聚苯胺(PANI)因具有良好的环境稳定性和电荷传输性能、独特的质子酸掺杂机制、廉价易得等特点, 成为倍受关注的一类导电聚合物^[1]. PANI 常用的制备方法包括化学氧化法和电化学法. 电化学法所得 PANI 材料电化学活性强, 但受电极面积限制, 难以得到大量的产物, 不适合大规模生产. 化学氧化法产量高且成本低, 容易进行大规模生产, 但合成的 PANI 材料的电阻一般偏高. 界面聚合法产物的合成和纯化较为简便, 形貌规整, 一致性高. 近年来, 通过适当地掺杂金属离子来增加比电容和提高循环寿命的方法已有所报道^[2-4]. 然而, PANI 在 pH 值升高时会逐渐失去导电性和电化学活性, 这就限制了其应用范围, 而通过掺杂来解决这个问题是一种经济有效的办法. Patil 等^[5]采用浸渍法制备了银离子掺杂聚苯胺的电极材料, 在酸性电解液中研究了其电化学性能, 但该法合成工艺复杂, 得到产物需要移除模板且产量有限. 本文选用水-甲苯两相界面体系, 以过硫酸铵为氧化剂, 硝酸银为掺杂剂, 采用界面聚合法制备了不同浓度的银离子掺杂的聚苯

胺, 并在硫酸钠中性电解液中对其电化学性能进行了研究.

1 实验

1.1 原料与试剂

苯胺(天津市博迪化工), 经减压蒸馏后使用. 丙酮(天津市大茂化学)、无水乙醇(天津市富宇精细化工)、硫酸(白银良友化学试剂)、甲苯(上海中泰化学试剂)、过硫酸铵(烟台市双双化工)、硝酸银(上海试剂)等试剂均为分析纯, 未经进一步处理.

1.2 PANI 及 PANI/Ag⁺的制备

将 10 mmol 过硫酸铵(APS)分别与 2、4、6、8 和 10 mmol AgNO₃ 溶解在 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液中, 向其中加入 50 mL 甲苯, 待有机相与水相之间形成界面后加入 10 mmol 的苯胺, 冰浴控制反应温度在 0~5 °C, 静置反应 6 h. 过滤, 依次用丙酮、无水乙醇、蒸馏水洗涤数次, 60 °C 下真空干燥 12 h 后得 PANI/Ag⁺ 样品. 无 Ag⁺ 掺杂的 PANI 的制备方法类似, 仅不加入 AgNO₃.

1.3 材料的结构表征

使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国 Nicolet, Nexus 671 型)测定样品的红外光谱图; 使用 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学, D/MAX-2400 X

型)测定样品的 X 射线衍射图谱;使用场发射扫描电镜(SEM,日本电子光学,JSM-6701 F 型)观察样品的微观形貌;使用 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 V. G.,ESCA-210 型)进行样品的元素分析.

1.4 电化学性能的测试

将所制得的样品粉末与乙炔黑、石墨和聚四氟乙烯(PTFE)乳液(质量分数 60%)按质量比为 80:7.5:7.5:5 混合并调成糊状,均匀地涂在面积为 1 cm² 的泡沫镍上,于 50 °C 下干燥 12 h,在 10 MPa 的压力下压片即可.

由以上所制得的电极为工作电极、铂片为辅助电极、饱和甘汞为参比电极组成三电极体系,在 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 电解液中,使用电化学工作站(上海辰华,CHI660B 型)对电极材料分别进行循环伏安(CV)、恒流充放电(CP)及交流阻抗(EIS)等性能测试.

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 PANI 和 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 的红外光谱图.谱线 a 中,3440 cm⁻¹ 是芳亚胺上 N—H 键的伸缩振动吸收峰,1580 和 1500 cm⁻¹ 分别是 PANI 醌式和苯式结构的特征吸收振动峰,1300 cm⁻¹ 是 C—N 伸缩振动特征吸收峰,1140 和 825 cm⁻¹ 分别是 C—H 键的面内、面外弯曲振动特征吸收峰,1380 cm⁻¹ 处的尖峰是 NO₃⁻ 的存在而引起的伸缩振动特征吸收峰.谱线 b 中,通过与 PANI 的特征峰相比,发现 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 部分特征

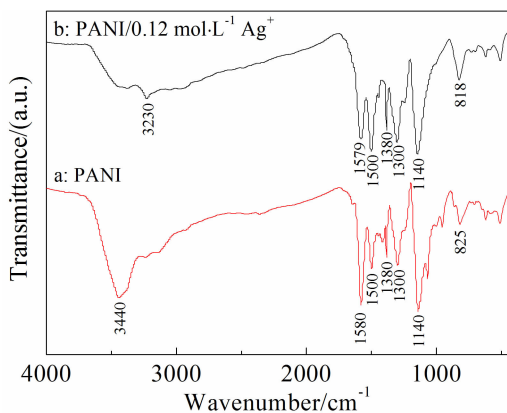


图 1 PANI(a)和 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺(b)的红外光谱图
Fig. 1 FT-IR spectra of PANI (a) and PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ (b)

峰向低波数方向微弱移动,红移的原因可能是 PANI 链在 Ag⁺ 掺杂过程中发生了醌环结构和苯环结构的转变^[9],使得 PANI 链中电荷的离域化作用增强^[7-8].

2.2 XRD 分析

图 2 是 PANI 和 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 的 X 射线衍射图.谱线 a 和 b 均在 19°~22° 出现了一个明显的衍射峰,这是 PANI 的特征峰,对应于 PANI 翠绿亚胺盐的(020)晶面^[9],且图中衍射峰的出峰位置基本一致,说明 Ag⁺ 的掺入几乎没有改变 PANI 的晶相结构.但 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 的特征衍射峰强度增强,显示 Ag⁺ 的掺杂使复合材料的结晶度增大,这也与之前的报道相一致,即高度有序的聚合物结构具有较强的导电性^[10].

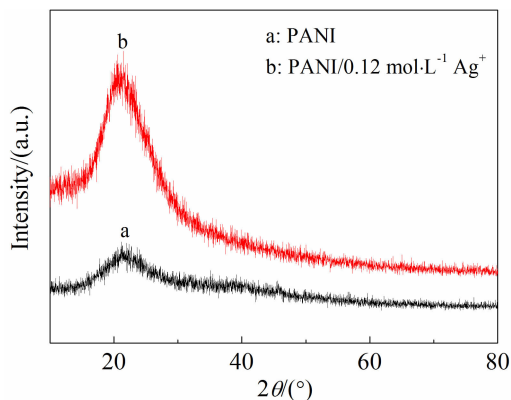


图 2 PANI(a)和 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺(b)的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD spectra of PANI (a) and PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ (b)

2.3 SEM 分析

图 3 分别为 PANI 和 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 的扫描电镜照片.从图 3 中可以看出,PANI (图 3A)呈不规则的粒状结构,这主要是由 PANI 链的运动速率和成核速率共同作用引起的^[11].当反应温度为 0 °C 时,PANI 链的运动速率减缓,新合成的 PANI 难以在水相中分散开.同时,新核更趋向于异相成核,进而发生聚集,在有机相/无机相界面引起二次生长,故图 3A 中出现不规则的微粒.不同的是,PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 却呈现出表面相对粗糙的棒状结构(图 3B),这可能是由于每个 Ag⁺ 可以与 PANI 链上的多个 N 配位,形成链内连接和

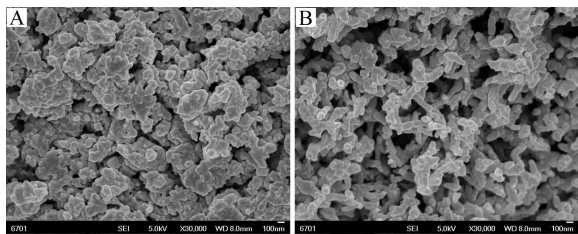


图 3 PANI(A) 和 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺(B) 的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of PANI (A) and PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ (B)

链间连接^[12], 改变了其聚集状态. 这种松散的结构有利于提供较大的比表面积, 使得电极材料和电解液能够充分接触, 因此可以提高 PANI 及其复合材料的比电容.

2.4 XPS 分析

图 4 是 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 中 Ag 3d 的 XPS 能谱图. 368.2 和 373.9 eV 处的特征峰分别对应于 +1 价 Ag 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 轨道, 说明银是以 +1 价的形式掺入到 PANI 中的, 而本身 Ag⁺ 的含量比较低, 对 PANI 的氧化态基本没有影响或影响很小, 这也与前面的 FT-IR 和 XRD 的结果相一致. 由于静电力的作用, 同样有等量的对阴离子进入到 PANI 链中, 提高了 PANI 的聚合速率, 从而有效地改善了电极材料的电化学性能.

2.5 循环伏安测试

图 5 是 PANI 和 PANI/Ag⁺ 在 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 电解液中的循环伏安曲线. 电位窗口为 0 ~ 0.7 V, 扫描速率是 5 mV·s⁻¹. 图中未出现明显的氧

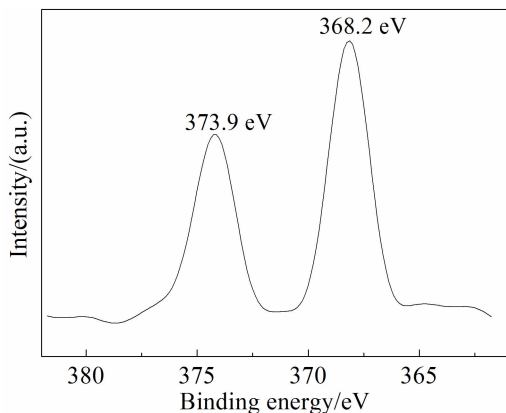


图 4 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 中 Ag 3d 的 XPS 能谱图
Fig. 4 XPS spectrum of Ag 3d in PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺

化还原峰, 这主要是由于酸性溶液中合成的 PANI, 会有各种阴离子的嵌入和脱出, 它们所形成的电流峰相互叠加而造成的^[13]. 相比之下, PANI/Ag⁺ 的曲线面积较大, 具有较好的电容特性, 这可能是因为 Ag⁺ 的掺杂, 一方面有利于电子在 PANI 链间的传输; 另一方面改变了聚合物的形貌, 掺杂 Ag⁺ 之后的松散棒状结构更易于增大电解液与电极材料的接触面积, 从而有效地增加了聚合物的电化学活性^[6,14].

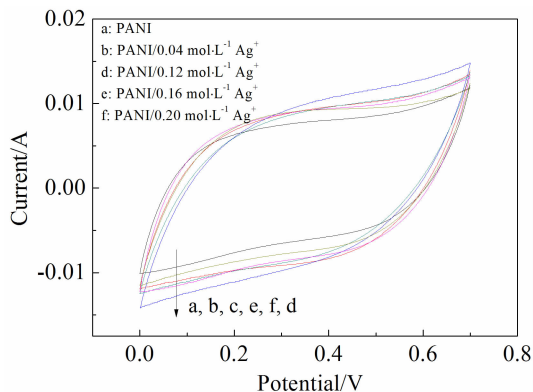


图 5 PANI 和 PANI/Ag⁺ 的循环伏安图
Fig. 5 CV curves of PANI and PANI/Ag⁺

2.6 恒流充放电测试

图 6 为 PANI 和 PANI/Ag⁺ 电极在电流密度为 5 mA·cm⁻² 下的恒流充放电曲线, 曲线呈现较为对称的三角形, 说明材料具有良好的可逆性和电化学电容行为. 复合材料的比电容采用公式 $C_m = I\Delta t / (m\Delta V)$ 计算得到, 其中, C_m 为活性物质的比电容 (F·g⁻¹), I 为放电电流 (A), Δt 为放电时间 (s), ΔV 是电压范围 (V), m 为活性物质的质量 (g). 由上述公式计算可得, PANI、PANI/0.04 mol·L⁻¹ Ag⁺、PANI/0.08 mol·L⁻¹ Ag⁺、PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺、PANI/0.16 mol·L⁻¹ Ag⁺ 和 PANI/0.20 mol·L⁻¹ Ag⁺ 的比电容分别为 256、343、438、529、477 和 422 F·g⁻¹. 相比之下, PANI/Ag⁺ 的比电容均高于 PANI, 主要是因为 Ag⁺ 的掺杂, 一方面改变了聚合物的形貌, 使其由紧密的颗粒状变为松散的棒状, 增大了电解液与电极材料的接触面积; 另一方面, Ag⁺ 与 PANI 中的 N 配位, 使得 PANI 链中电荷的离域化作用增强, 从而有效地改善了聚合物的导电性^[15-16]. 然而, Ag⁺ 作为连接 PANI 分子之间的纽带, 浓度过大时, 会出现棒状结构相互交错、重叠的现象, 使离

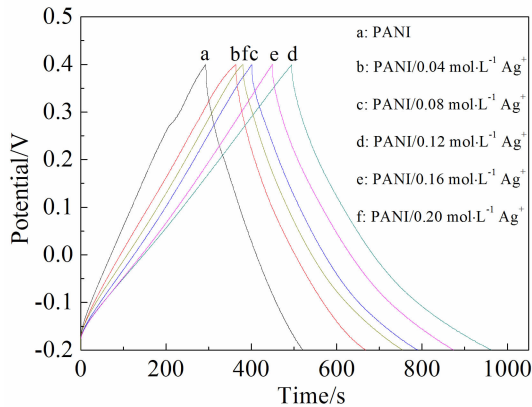


图 6 PANI 和 PANI/Ag⁺ 在电流密度为 5 mA·cm⁻² 下的恒流充放电曲线图

Fig. 6 Charge-discharge curves of PANI and PANI/Ag⁺ at a current density of 5 mA·cm⁻²

子的迁移受到阻碍,所以材料的比电容下降^[6,14].

图 7 是 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 在不同电流密度下的恒流充放电曲线,曲线为对称性良好的三角形,表现出较好的电容特性,当电流密度为 5、10 和 20 mA·cm⁻² 时,其比电容分别为 529、493 和 436 F·g⁻¹.

2.7 循环稳定性测试

图 8 为 PANI 和 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 在电流密度为 5 mA·cm⁻² 下的循环寿命图.在最初的 200 个循环中,两种材料的比电容保持率均下降很快,之后逐渐保持平衡.循环 1000 周后,PANI 电极比电容的保持率只有 4%,而 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 则表现出良好的循环稳定性,比电容的保持率

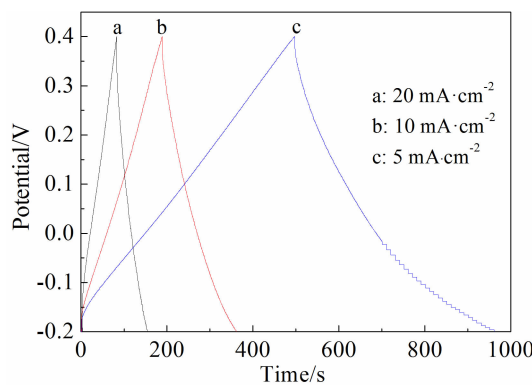


图 7 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 在不同电流密度下的恒流充放电曲线

Fig. 7 Charge-discharge curves of PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ at various current densities

达到 51%.这可能归因于 Ag⁺ 与 PANI 之间的协同作用,提高了聚合物链的稳定性,同时 Ag⁺ 又在反复地嵌入与脱出,使 PANI 的体积反复膨胀和收缩,对 PANI 链造成了破坏,导致材料的循环稳定性有所下降.

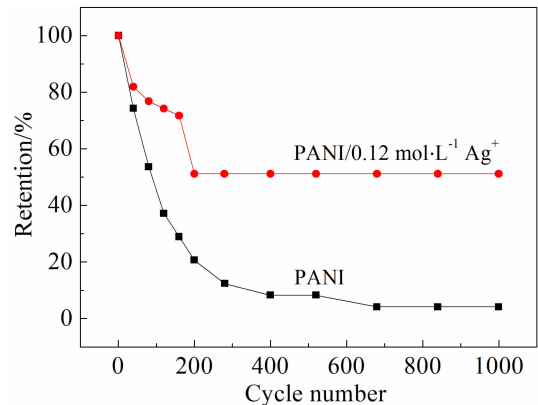


图 8 PANI 和 PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ 在电流密度为 5 mA·cm⁻² 下的循环寿命图

Fig. 8 Cycling stability curves of PANI and PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ at the current density of 5 mA·cm⁻²

2.8 交流阻抗分析

图 9 为 PANI 和 PANI/Ag⁺ 在开路电压为 0.4 V 时的交流阻抗谱图.曲线由高频区的圆弧和低频区的直线组成,圆弧与实轴的交点代表溶液阻抗与电极内阻之和,半圆的直径反映的是电荷转移阻抗,直径越小,电极材料的电荷传递阻抗越小,即导电性越好,低频区的直线则是电极材料具有电容特性的表现.从图中可以看出,掺杂了 Ag⁺ 的 PANI 具有更小的半圆直径,代表其电极材料具有更小的电化学传质阻抗,这主要是因为掺杂的 Ag⁺ 增强了电子的离域化作用,缩短了离子的扩散途径,从而提高了聚合物的导电性.

图 10 是 PANI 和 PANI/Ag⁺ 电极交流阻抗谱图的等效模拟电路图.其中, R_{sol} 表示溶液阻抗, R_{ct} 表示电荷转移阻抗,常相位角元素 CPE_1 和 CPE_2 表示离子的扩散阻抗.

3 结论

通过界面聚合法合成了 PANI 和不同浓度的 Ag⁺ 掺杂 PANI 的复合材料.结果表明,掺杂了 Ag⁺ 的 PANI 电极材料表现出良好的电化学性能,当 Ag⁺ 的浓度为 0.12 mol·L⁻¹ 时,电极材料的比电容

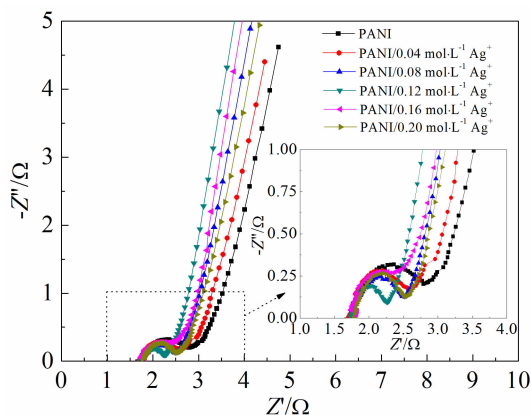


图 9 PANI 和 PANI/Ag⁺ 在开路电压为 0.4 V 时的交流阻抗谱图

Fig. 9 EIS data of PANI and PANI/Ag⁺ at the open-circuit potential of 0.4 V (the inset shows the impedance plots at high frequencies)

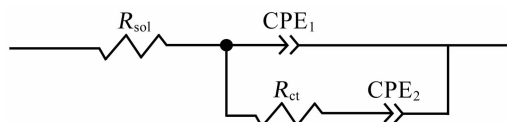


图 10 PANI 和 PANI/Ag⁺ 的等效模拟电路图

Fig. 10 An equivalent circuit used for the simulation of EIS spectra of PANI and PANI/Ag⁺

最大,为 $529 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 相比于无 Ag^+ 掺杂的 PANI, 其比电容增加了一倍多, 循环 1000 周后, 比电容的保持率增加了 47%, 这主要是因为 Ag^+ 的掺杂一方面改变了 PANI 形貌, 形成了疏松的结构, 提供了较大的比表面积, 有利于电化学反应的进行; 另一方面, Ag^+ 与 PANI 链上 N 配位, 发生协同作用, 增加了聚合物链的稳定性, 同时有利于电荷的传输. 因此, 通过掺杂金属离子来改善 PANI 的电化学性能是一种有效的途径, 同时也证明了 PANI/Ag⁺ 是一种优良的超级电容器电极材料.

参考文献(References):

[1] Malinauskas A. Electrocatalysis at conducting polymers [J]. Synthetic Metals, 1999, 107(2): 75-83.
 [2] Dhibar S, Sahoo S, Das C K, et al. Investigations on copper chloride doped polyaniline composites as efficient electrode materials for supercapacitor applications[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2013, 24 (2): 576-585.
 [3] Patil D S, Shaikh J S, Dalavi D S, et al. An Mn doped

polyaniline electrode for electrochemical supercapacitor [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(6): A653-A657.
 [4] Li J, Cui M, Lai Y Q, et al. Investigation of polyaniline co-doped with Zn^{2+} and H^+ as the electrode material for electrochemical supercapacitors[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(11/12): 1228-1233.
 [5] Patil D S, Shaikh J S, Pawar S A, et al. Investigations on silver/polyaniline electrodes for electrochemical supercapacitors[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(34): 11886-11895.
 [6] Xu H, Wu J X, Li C L, et al. Investigation of polyaniline films doped with Fe^{3+} as the electrode material for electrochemical supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2015, 165: 14-21.
 [7] Moon Y B, Cao Y, Smith P, et al. X-ray scattering from crystalline polyaniline[J]. Polymer Communications, 1989, 30(7): 196-199.
 [8] Kim Y H, Foster C, Chiang J, et al. Localized charged excitations in polyaniline: Infrared photoexcitation and protonation studies[J]. Synthetic Metals, 1989, 29(1): 285-290.
 [9] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11(3): 771-778.
 [10] Pouget J P, Jozefowicz M E, Epstein A J, et al. X-ray structure of polyaniline[J]. Macromolecules, 1991, 24(3): 779-789.
 [11] Li R Q, Chen Z, Li J Q, et al. Effective synthesis to control the growth of polyaniline nanofibers by interfacial polymerization[J]. Synthetic Metals, 2013, 171: 39-44.
 [12] Yang C M, Chen C Y. Synthesis, characterisation and properties of polyanilines containing transition metal ions [J]. Synthetic Metals, 2005, 153(1/3): 133-136.
 [13] Tan Y T(谭永涛), Ran F(冉奋), Wang L R(王翎任), et al. Electrochemical capacitive performance of polyaniline electrode with different electrolytes[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2011, 17(1): 88-92.
 [14] Xu H(徐惠), Zhang J L(张俊龙), Chen Y(陈泳), et al. Preparation and electrochemical performance of polyaniline doped with Mn^{2+} [J]. Journal of Functional Materials(功能材料), 2014, 7(7): 7047-7050.
 [15] Chen S A, Lin L C. Polyaniline doped by the new class of dopant, ionic salt-structure and properties[J]. Macromolecules, 1995, 28(4): 1239-1245.
 [16] Li X X. Improving the electrochemical properties of polyaniline by co-doping with titanium ions and protonic acid [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(24): 5634-5639.

Improving the Electrochemical Properties of Polyaniline by Doping with Silver Ions

XU Hui*, PU Jin-juan, CHEN Yong, LIU Jian

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) is an attractive candidate among the various conductive polymers based on its unique doping/de-doping behavior, intrinsic electrical conductivity, facile synthesis, and environmental stability. However, the poor conductivity and cycle stability in an acid medium have restricted its applications. Our work aims at solving the above problems effectively by doping silver ions into PANI. The PANI and PANI doped with silver ions (PANI/Ag⁺) were synthesized by a facile interfacial polymerization process, which used aniline as a starting material in toluene in contact with an aqueous solution of silver nitrate varied from 0.04 mol·L⁻¹ to 0.20 mol·L⁻¹. The as-synthesized PANI and PANI/Ag⁺ were subjected to the physico-chemical characterization by Fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. The electrochemical behaviors of the polymers were studied by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge test (CP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ electrolyte. It turned out that the PANI/0.12 mol·L⁻¹ Ag⁺ showed larger specific capacitance of 529 F·g⁻¹ and better specific capacitance retention of 51% after 1000 cycles at a current density of 5 mA·cm⁻² compared with those of PANI. The results indicated that the PANI/Ag⁺ is a promising electrode material for supercapacitors.

Key words: polyaniline; silver ions; specific capacitance; doping