

电沉积聚苯胺纳米线及其电化学性质

聂景涛^{1,2)} 郭敏²⁾ 张梅²⁾ 刁鹏¹⁾

1) 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

摘要 采用恒电流法在不同浓度的苯胺与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸的混合溶液中, 在氧化锡锡 (ITO) 导电玻璃基底上制备了聚苯胺纳米线. 系统研究了苯胺浓度、合成时间对其形貌及电化学性能的影响. SEM 结果显示, 在不同条件下制得的聚苯胺为线状, 直径大约在 $100 \sim 500 \text{ nm}$. 采用恒电流充放电、循环伏安和交流阻抗谱对聚苯胺纳米线电极的电化学性能进行了表征. 结果表明, 其在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ 的混合溶液中恒电流充放电 (电压范围 $-0.2 \sim 0.5 \text{ V}$) 的比容量最高可达 $746.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词 聚苯胺; 纳米线; 电沉积; 比容量; 超级电容器

分类号 O633.21

Electrodeposition of polyaniline nanowires and their electrochemical properties

NIE Jing-tao^{1,2)}, GUO Min²⁾, ZHANG Mei²⁾, DIAO Peng¹⁾

1) School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China

2) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT Polyaniline (PANI) nanowires on indium tin oxides (ITO) conducting glass substrates were synthesized by means of a galvanostatic method from an aqueous solution of $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ and different concentrations of aniline monomer. The effects of aniline concentration and synthesis time on their morphology and electrochemical performance were systematically investigated. Scanning electron microscopy (SEM) revealed that PANI synthesized in different conditions was a wire in shape with different diameters of 100 to 500 nm . Electrochemical characterization of the PANI electrode was performed in an aqueous solution of $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ and $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ by galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A high specific capacitance of $746.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ was obtained within the potential range of -0.2 to 0.5 V .

KEY WORDS polyaniline; nanowire; electrodeposition; specific capacitance; supercapacitor

聚苯胺(PANI)是一种常见的导电高分子材料, 因其原料易得, 制备方法简便, 具有良好的化学稳定性、导电性和氧化-还原可逆性^[1]而深受人们重视. 目前, 聚苯胺已被广泛应用在二次电池、燃料电池、超级电容器、离子传感器、生物传感器、电化学催化和防腐蚀等方面. 在超级电容器电极材料方面, 与炭和金属氧化物相比, 导电高聚物具有合成简便、造价低廉的优势, 因此聚苯胺具有很大的应用潜力.

由于一维纳米结构高分子的表面交互作用, 尺寸效应, 较好的热稳定性、化学稳定性以及高电导率

而受到很大关注. 目前, 一维纳米结构的聚苯胺可以通过多种方法得到. Mi 等^[2]最近报道用模板法合成了比容量达 $428 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的聚苯胺纳米线; Abdelaziz 和 Yang^[3]用化学法, 以碘酸氢钾 ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$) 和次氯酸钠为氧化剂合成了直径约 50 nm 的聚苯胺纳米线; Liang 等^[4]用电化学沉积法得到了直径小于 100 nm 的聚苯胺纳米线阵列. 虽然电化学方法制备聚苯胺的生产成本高且不宜大规模生产, 但得到的聚苯胺纯度高且形貌易于控制.

本文采用三步恒电流法, 以 ITO 导电玻璃为基

收稿日期: 2009-08-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50872011, No. 50672006); 新世纪优秀人才支持计划资助项目 (No. NCET-08-0723)

作者简介: 聂景涛 (1986—), 男, 硕士研究生; 郭敏 (1968—), 女, 副教授, 博士, E-mail: guomin@metall.ustb.edu.cn

底,在苯胺与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸的混合溶液中制备了直径为 $100 \sim 500 \text{ nm}$ 的聚苯胺纳米线,并系统研究了苯胺浓度、合成时间对其形貌和电化学性能的影响. 在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ 的混合溶液中制备的聚苯胺纳米线恒电流充放电的比容量最高可达 $746.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

1 实验

1.1 实验药品与材料

苯胺、高氯酸、氯化锌和氯化铵等均为分析纯,北京化学试剂公司出品. 苯胺经减压二次蒸馏后使用. 各种溶液用去离子水二次蒸馏配制. ITO 导电玻璃(电导率为 $10 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$),深圳南玻集团出品. ITO 导电玻璃的处理:把 ITO 导电玻璃放于乙醇中超声 10 min ,然后用去离子水冲洗,自然风干.

1.2 聚苯胺纳米线的合成

分别在 0.1 、 0.3 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸的混合溶液中,以 ITO 导电玻璃(面积为 1 cm^2)为工作电极(也可选择不锈钢片等),铂片电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,用三步恒电流法,得到聚苯胺纳米线. 第 1 步电流密度控制在 $0.08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($2, 3$ 和 4 min),第 2 步电流密度控制在 $0.04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($2, 3$ 和 4 h),第 3 步电流密度控制在 $0.02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($4, 6$ 和 8 h). 其中,括号内为实验中三种不同合成时间.

1.3 聚苯胺纳米线的形貌表征和电化学性能测试

采用 ZEISS 公司生产的 SUPRATM55 SEM 扫描电镜对聚苯胺纳米线的形貌进行表征. 聚苯胺电极的电化学性能测试均在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 与 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ 的混合溶液中进行,充放电实验的充放电电流均为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,电压为 $-0.2 \sim 0.5 \text{ V}$;循环伏安测试的初始电压为 -0.2 V ,扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围为 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$;交流阻抗测试的初始电位为 0.25 V ,频率为 $0.01 \sim 100\,000 \text{ Hz}$,交流幅值为 5 mV .

恒电流合成聚苯胺纳米线、恒电流充放电测试、循环伏安测试和交流阻抗测试均在 CHI660c 电化学工作站(上海辰华仪器公司)上完成. 本文中的电位值如不特别指明均相对于 SCE.

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺纳米线形貌表征

SEM 图像显示了不同苯胺浓度(图 1)、不同合成时间(图 2)对合成聚苯胺形貌的影响. 得出以下结果:① 苯胺单体浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、分步合成时间为 $2 + 120 + 240 \text{ min}$ 时,制备得到的聚苯胺纳米线直径最小(约 100 nm);② 苯胺单体浓度过低($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)或过高($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时,制备的聚苯胺纳米线直径均较大;③ 合成时间越长,制备的聚苯胺纳米线直径越大.

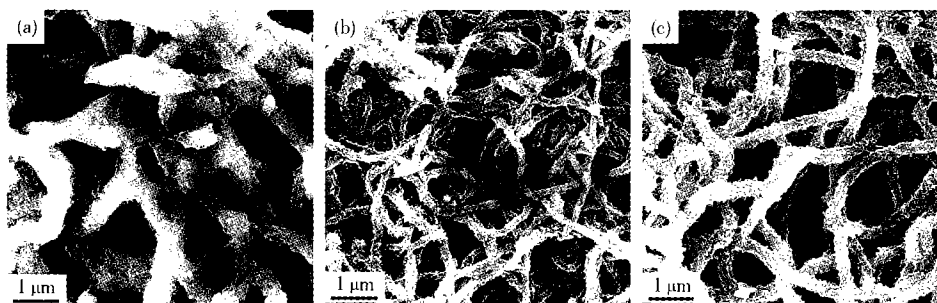


图 1 不同苯胺单体浓度下聚苯胺纳米线 SEM 图像. (a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig.1 SEM images of PANI synthesized from different concentrations of aniline monomer: (a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

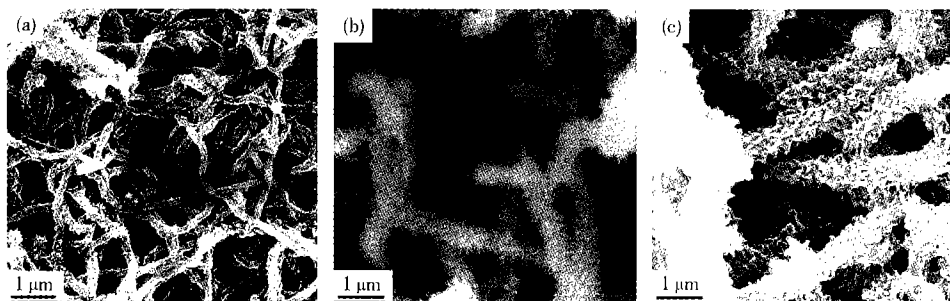


图 2 不同合成时间下聚苯胺纳米线 SEM 图像. (a) $2 + 120 + 240 \text{ min}$; (b) $3 + 180 + 360 \text{ min}$; (c) $4 + 240 + 480 \text{ min}$

Fig.2 SEM images of PANI synthesized in different polymerization time periods: (a) $2 + 120 + 240 \text{ min}$; (b) $3 + 180 + 360 \text{ min}$; (c) $4 + 240 + 480 \text{ min}$

造成上述现象的原因与苯胺单体原位聚合的机理有关。随着反应粒子浓度的增加,界面反应(电子得失步骤)的反应速率增加,在相同的电流合成条件下,反应粒子浓度越高,与电化学反应步骤有关的动力学参数交换电流密度 i^0 , 以及与浓差极化有关的动力学参数极限扩散电流密度 I_d 均越大。在一定的浓度范围内增加反应粒子的浓度可减少浓差极化的影响,因而有利于纳米线状结构聚苯胺的形成。但是,当单体浓度增加到一定值后,苯胺在水溶液中的溶解度或苯胺分子的缔合作用,可能使直接参加电化学反应的苯胺单体浓度降低,这不利于纳米线状结构聚苯胺的生长。

另外,当苯胺单体浓度相同时,增加合成时间,即同时增加聚苯胺形核和长大的时间,可以使得刚形核的聚苯胺有充分的时间来长大,从而使聚苯胺纳米线更粗大;同时,形核长大过程会抑制新的形核过程的发生。因此,所得到的聚苯胺纳米线直径会随着合成时间的增加而增大。

2.2 不同苯胺单体浓度对聚苯胺纳米线电化学性能的影响

图 3 为不同苯胺单体浓度合成的聚苯胺纳米线在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 与 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ 混合溶液中的恒电流充放电曲线,充放电电流均为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电压为 $-0.2 \sim 0.5 \text{ V}$ 。一般地,比容量由下式得出^[5]:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I\Delta t}{\Delta V m} \quad (1)$$

式中, C_m 为比容量, $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$; I 为充放电电流, mA ; m 为聚苯胺的质量, g (经多次称量取平均值), 合成时间为 6、9 和 12 h 时的质量分别约为 0.27、0.34 和 0.45 mg; ΔV (电压降)为 0.7 V; Δt 为放电时间, s。

表 1 为不同苯胺浓度合成聚苯胺纳米线的比容量。从表 1 中看到,当苯胺单体浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

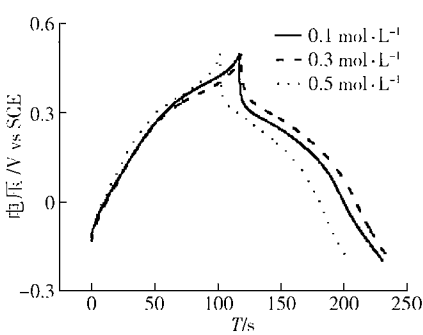


图 3 不同苯胺单体浓度合成聚苯胺纳米线的充放电曲线
Fig. 3 Charge/discharge curves of PANI synthesized from different concentrations of aniline monomer

时,制备的聚苯胺比容量最大($746.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$),而苯胺浓度为 0.1 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的比容量较小。

表 1 不同苯胺单体浓度下合成聚苯胺纳米线的比容量
Table 1 Specific capacitance of PANI synthesized from different concentrations of aniline monomer

苯胺浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.1	0.3	0.5
比容量/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	720.0	746.7	646.5

从图 4(a) 的循环伏安曲线(CV)也可看出,苯胺单体浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时合成的聚苯胺的循环伏安曲线中的一对氧化-还原峰峰值最大,说明其电化学活性更好,但是聚苯胺的氧化-还原可逆性较差。非常有趣的是,这里只有一对峰出现,而文献中报道的聚苯胺均有两对峰^[6],经实验验证,其氧化-还原过程与电解液的选择有很大关系。在图 4(b) 的交流阻抗谱图(Nyquist 图)中,聚苯胺纳米线电极在高频区的半圆体现了电荷转移电阻的大小,代表电子在聚苯胺链内部转移的阻力^[7]。从图中可看出, $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺单体浓度时,聚苯胺纳米线电极在高频区的半圆直径最小,即其电荷转移电阻最小,且在低频区表现出了更好的电容性质,这与其比容量大小的结果一致。

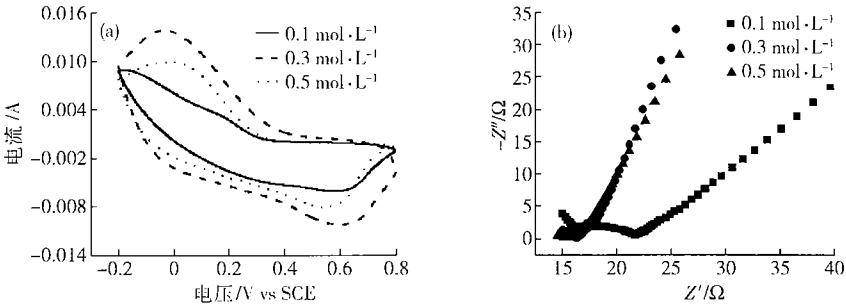


图 4 不同苯胺单体浓度合成聚苯胺纳米线的电化学性能。(a) CV 曲线; (b) 电化学阻抗谱
Fig. 4 Electrochemical performances of PANI synthesized from different concentrations of aniline monomer: (a) CV curves; (b) electrochemical impedance plots

2.3 不同合成时间对聚苯胺纳米线电化学性能的影响

图 5 为不同合成时间(苯胺单体浓度均为 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 制备的聚苯胺纳米线电极, 在 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}$ 与 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ ZnCl}_2$ 的混合溶液中的恒电流充放电曲线, 充放电电流均为 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电压为 $-0.2\sim 0.5\text{ V}$, 其中, $2+120+240\text{ min}\approx 6\text{ h}$,

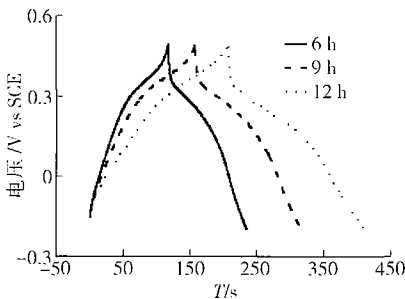
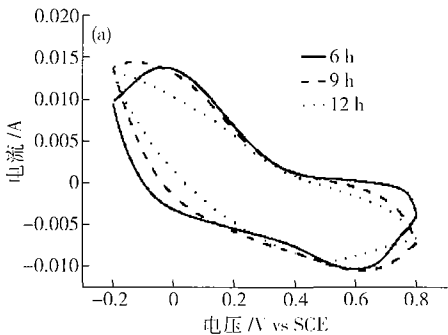


图 5 不同合成时间制备聚苯胺的充放电曲线
Fig. 5 Charge/discharge curves of PANI synthesized in different polymerization time periods



$3+180+360\text{ min}\approx 9\text{ h}$, $4+240+480\text{ min}\approx 12\text{ h}$. 表 2 为不同合成时间制备的聚苯胺的比容量. 合成时间为 $2+120+240\text{ min}$ 时, 聚苯胺纳米线的比容量最高 ($723.1\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$). 然而, 随合成时间的加倍, 聚苯胺的比容量不断下降.

表 2 不同合成时间合成聚苯胺纳米线的比容量
Table 2 Specific capacitance of PANI synthesized in different polymerization time periods

合成时间/min	2 + 120 + 240	3 + 180 + 360	4 + 240 + 480
比容量/($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)	723.1	662.8	640.6

图 6 为不同合成时间对聚苯胺纳米线电极电化学性能的影响. 循环伏安曲线(图 6(a))中表现出合成时间为 $2+120+240\text{ min}$ 时电化学活性更好, 但相差不大, 且 CV 图中仍只有一对氧化-还原峰. 在交流阻抗谱图(图 6(b))中, 在高频区表现为电化学传荷电阻最小; 且在低频区表现出了更好的电容性质, 与比容量的大小结果保持一致.

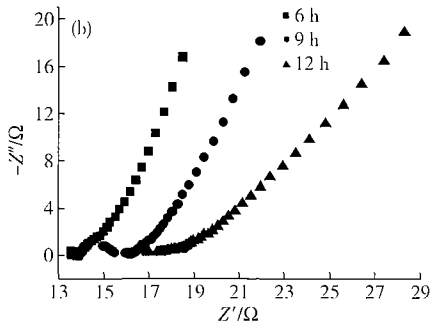


图 6 不同合成时间合成聚苯胺纳米线的电化学性能. (a) CV 曲线; (b) 电化学阻抗谱
Fig. 6 Electrochemical performances of PANI synthesized in different polymerization time periods: (a) CV curves; (b) electrochemical impedance plots

通过以上对聚苯胺纳米线形貌和电化学性能的比较, 不难得出以下结论: 聚苯胺纳米线的直径越小, 其比电容越高, 所表现出的电化学性能越优越.

2.4 聚苯胺纳米线充放电循环性能

选择苯胺单体浓度为 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、合成时间为 $2+120+240\text{ min}$ 制备聚苯胺纳米线, 测试其循环性能. 图 7 为聚苯胺纳米线电极在恒电流充放电第 1 次与第 100 次和第 400 次的充放电曲线, 其比容量由表 3 给出. 从表中可以看到聚苯胺纳米线电极经过 100 次恒电流充放电后, 比容量下降不大, 但 400 次充放电后下降比率很大. 在多次充放电之后, 聚苯胺纳米线薄膜并无脱落现象, 表明其与 ITO 导电玻璃基底具有较好的结合力.

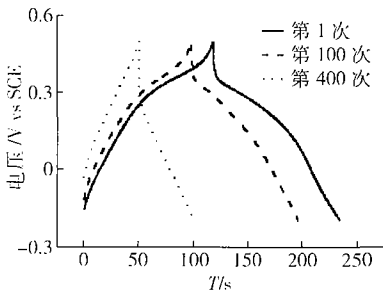
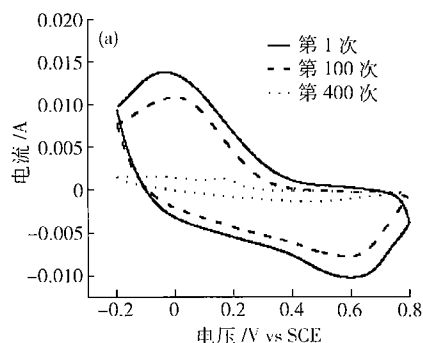


图 7 聚苯胺纳米线电极 400 次充放电曲线
Fig. 7 Charge/discharge curves of PANI recorded during 400 cycles

表 3 不同循环次数聚苯胺纳米线的比容量
Table 3 Specific capacitance of PANI during different cycles

循环次数	比容量/($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)	比容量下降百分比/%
1	742.6	—
100	622.8	16.1
400	320.9	48.5

图 8 为聚苯胺纳米线电极在恒电流充放电第 1 次与第 100 次和第 400 次的电化学性能的比较. 从循环伏安曲线(图 8(a))中可看出, 经过 400 次充放电之后, 其电化学活性下降很大; 在交流阻抗谱图



(图 8(b))中, 高频区表现为其电化学传荷电阻明显增大, 低频区表现为电容性质变差, 与比容量随充放电循环次数的增加而下降是一致的, 说明聚苯胺纳米线电极的循环寿命不长.

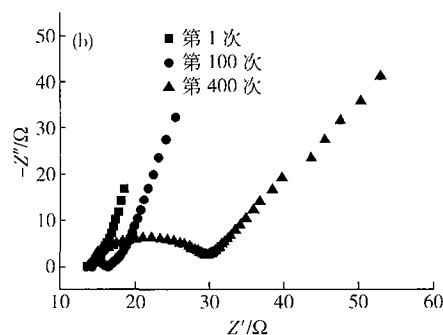


图 8 聚苯胺纳米线电极 400 次充放电的电化学性能. (a) CV 曲线; (b) 电化学阻抗谱

Fig. 8 Electrochemical performances of PANI recorded during 400 continuous cycles: (a) CV curves; (b) electrochemical impedance plots

造成聚苯胺纳米线在多次充放电后降解的原因可能是因为在多次充放电之后, 在聚苯胺纳米线薄膜的表层和内部发生了不可逆的氧化-还原反应^[8-9]. 聚苯胺可看做苯二胺与醌二亚胺的共聚物, 所以发生的不可逆氧化-还原反应使聚苯胺链断裂, 同时生成一些其他产物, 如苯醌^[10], 致使一部分聚苯胺纳米线变性, 放电过程中欧姆降较大, 并直接影响了整个薄膜的电化学性能.

3 结论

本文用三步恒电流法制备得到了直径不等的聚苯胺纳米线, 研究了苯胺浓度、合成时间对其形貌和电化学性能的影响. 结果显示, 在苯胺浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、合成时间为 $2 + 120 + 240 \text{ min}$ 时, 所得聚苯胺纳米线的直径最小(约 100 nm), 且其比容量最高($746.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$), 说明聚苯胺的尺寸与其电化学性能有直接关系. 另外, 由于聚苯胺纳米线电极在循环过程中降解, 其比容量在多次充放电后下降较大, 因此对聚苯胺的改性仍需进一步研究.

参 考 文 献

[1] Dong S J, Che G L, Xie Y W. *Chemically Modified Electrode*. Beijing: Science Press, 1995
(董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极. 北京: 科学出版社, 1995)

[2] Mi H Y, Zhang X G, Yang S D, et al. Polyaniline nanofibers as the electrode material for super capacitors. *Mater Chem Phys*, 2008, 112:127
[3] Rahy A, Yang D J. Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers. *Mater Lett*, 2008, 62:4311
[4] Liang L, Liu J, Windisch C F, et al. Direct assembly of large arrays of oriented conducting polymer nanowires. *Angew Chem Int*, 2002, 41:3665
[5] Reddy A L M, Ramaprabhu S. Nanocrystalline metal oxides dispersed multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 7727
[6] Jugović B, Gvozdenović M, Stevanović J, et al. Characterization of electrochemically synthesized PANI on graphite electrode for potential use in electrochemical power sources. *Mater Chem Phys*, 2009, 114: 940
[7] He B B, Zhong Y A, Chen D B, et al. Preparation and characterization of polyaniline and copolymers based on aniline. *Polym Mater Sci Eng*, 2002, 18(3): 65
(何波兵, 钟安永, 陈德本, 等. 聚苯胺及苯胺共聚物的合成与表征. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3): 65)
[8] Rahmanifar M S, Mousavi M F, Shamsipur M, et al. A study on the influence of anionic surfactants on electrochemical degradation of polyaniline. *Polym Degrad Stabil*, 2006, 91:3463
[9] Hand R L, Nelson R F. Anodic oxidation pathways of N-alkylanilines. *J Am Chem Soc*, 1974, 96:850
[10] Salamifar E, Mehrgardi M A, Mousavi M F. Ion transport and degradation studies of a polyaniline-modified electrode using SECM. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 46