

季铵盐掺杂聚苯胺电极的电容性能

张淑英^a 温柳青^b 武克忠^{b*}

(^a中国人民武装警察部队学院基础部 廊坊 065000; ^b河北师范大学化学与材料科学学院 石家庄 050024)

摘 要 采用循环伏安法,在铂电极表面聚合制备了季铵盐 $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]Cl$ ($n=12,14,16,18$) 掺杂的聚苯胺修饰电极。利用扫描电子显微镜、红外光谱以及 X 射线衍射对复合电极的表面形貌和结构进行了表征。用循环伏安法、交流阻抗和恒电流充放电测试对电极的电化学性质和电容行为进行了系统研究。结果表明,其中 $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]Cl$ 季铵盐掺杂的聚苯胺复合电极比表面积大,电容性能好,在 $2 \times 10^{-3} A$ 的充电电流下,初始比电容高达 329.6 F/g,未掺杂电极比电容为 199.0 F/g。而且,复合电极的循环稳定性良好,经 30 次循环后比电容保持为 252.4 F/g。

关键词 聚苯胺,季铵盐,表面活性剂,超级电容器

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)08-0951-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20447

超级电容器作为一种新型的储能器件,由于具有高功率密度、长循环寿命、短时间充放电、较大能量密度、绿色环保及无记忆效应等特点,越来越受到人们的重视^[1-3]。导电聚合物作为超级电容器电极材料,具有可快速高效充放电、不需充放电控制电路、使用寿命长、温度宽和无环境污染等优点,还兼具了因掺杂而带来的半导体或导体等特性。在众多导电聚合物中,聚苯胺材料价廉易得,制备方法简便,环境友好,化学稳定性好,电化学性能优异,被视为最有应用前景的超级电容器材料之一^[4-5]。

聚苯胺可以通过掺杂的方法获得较高的导电率,蔡敏等^[6]在高比表面积碳微球表面上,通过原位化学沉积,制得纳米新型聚苯胺复合材料组装成超级电容器。复合材料在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的比容量达到 288.46 F/g。卢向军等^[7]制备了自支撑石墨烯(GN)/PANI 薄膜,在 1 mol/L HCl 电解液中,0.1 A/g 电流密度下的比容量为 495 F/g,经过 2000 次连续充放电,仍具有 90% 的电容保持率。吴娟等^[8]以介孔碳纳米线为基体,通过电化学方法制备了聚苯胺/介孔碳纳米线(PANI/MCFs)复合材料,在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中,复合材料的比电容达到 391 F/g,其循环稳定性也得到显著提高。马利等^[9]采用乳液法,以过硫酸铵(APS)和次氯酸钠(NaClO)为复合氧化剂合成 PANI,考察了 NaClO、APS 以及乳化剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的加入,对导电聚苯胺微观形貌与循环伏安和电导率的影响。另外,众多研究者采用过渡金属盐^[10]、多壁碳纳米管^[11-13]、石墨^[14]、对甲苯磺酸^[15]、 TiO_2 ^[16] 和 Au^[17] 等作为掺杂剂,提高聚苯胺材料的导电率,继而改善其电容特性。随着聚苯胺掺杂改性研究的深入,近年来表面活性剂已应用在聚苯胺超级电容器电极的合成掺杂中。张爱勤等^[18]通过化学氧化聚合,制备了十二烷基苯磺酸掺杂的聚苯胺复合电极,其在中性、酸性和碱性水系电解液中均表现出良好的赝电容特性,在酸性电解液中比电容高达 108.4 F/g,在中性电解液中性能稍差。然而,利用季铵盐以及不同碳链长度的系列季铵盐掺杂聚苯胺材料,并将其用作超级电容器电极材料的报道较少。相对于十二烷基苯磺酸,季铵盐类表面活性剂 $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]Cl$ 更易聚集形成胶团,同时对苯胺具有增溶作用^[19]。因此,本文通过电化学方法合成季铵盐掺杂的聚苯胺修饰铂电极,并对其作为超级电容器电极进行系统研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯胺(An),分析纯,天津市北方化学试剂厂,经减压二次蒸馏后使用; H_2SO_4 ,分析纯,北京化工厂;

2012-10-04 收稿,2012-11-19 修回

国家自然科学基金(21073052,21246006)、河北省自然科学基金(B2012205034)、河北师范大学应用开发基金(L2011K04)资助项目

通讯联系人:武克忠,教授;Tel:0311-80789400;Fax:0311-80787438;E-mail:wukzh688@163.com;研究方向:材料物理化学

不同碳链长度的季铵盐类表面活性剂 $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]Cl$ (简记为 C_nC_3 , $n=12, 14, 16, 18$), 分析纯, 百灵威科技有限公司; KCl , 分析纯, 天津化学试剂有限公司。各种实验溶液均用二次蒸馏去离子水配制。

S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司); 红外光谱分析所用仪器为日本岛津公司 FTIR-8900 型傅里叶红外光谱仪, KBr 压片, 扫描频率范围为 $400 \sim 2000\text{ cm}^{-1}$; 利用 VMP3 多通道电化学工作站(法国 BioLogic 公司)测试电容器的循环伏安、交流阻抗谱、恒电流充放电行为。电化学测试实验采用三电极体系。工作电极为自制的铂电极, 辅助电极为金属铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE, 本文中的电位值均为 V vs SCE)。

1.2 电极的制备

聚苯胺掺杂季铵盐电极的制备采用三电极体系循环伏安法。工作电极为铂电极, 大小为 $2\text{ mm} \times 7\text{ mm}$, 辅助电极为金属铂片电极, 使用之前依次用二次蒸馏水和乙醇在超声条件下清洗 30 min 。将处理过的铂电极置于 0.1 mol/L 苯胺 + 0.001 mol/L 季铵盐 C_nC_3 + 0.5 mol/L H_2SO_4 的聚合溶液中, 在 $-0.2 \sim 0.9\text{ V}$ 电位范围内进行循环伏安扫描 40 圈, 扫描速率为 200 mV/s 。聚合后得到超级电容器用季铵盐类表面活性剂掺杂的聚苯胺电极(PANI/ C_nC_3)。并按相同条件制备无季铵盐掺杂的聚苯胺电极(PANI)。根据文献^[20-21], 由沉积的电量计算电极活性物质层的厚度为 $(2.1 \pm 0.2)\text{ }\mu\text{m}$ 。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺掺杂季铵盐修饰电极的循环伏安

图 1 为 PANI/ C_nC_3 ($n=12, 14, 16, 18$) 电极以及 PANI 电极在制备过程中, 扫速为 200 mV/s 时的循环伏安曲线(均为第 30 圈)。从图 1 可以看出, 掺杂季铵盐的聚苯胺电极(图 1 曲线 b、c、d、e)的循环伏安曲线与未掺杂的电极(图 1 曲线 a)相似, 均出现了 3 对可逆的氧化还原峰, 季铵盐掺杂对聚苯胺聚合的循环伏安曲线的峰位置以及峰电流大小变化不大, 表明掺杂对于苯胺的聚合机理以及所处状态没有明显影响。

2.2 掺杂聚苯胺电极表面的微观形貌分析

图 2 为相同实验条件下对 PANI、PANI/ $C_{12}C_3$ 、PANI/ $C_{14}C_3$ 、PANI/ $C_{16}C_3$ 以及 PANI/ $C_{18}C_3$ 电极测定的 SEM 照片。由图 2 可以看出, 无掺杂的聚苯胺电极表面为纳米纤维结构, 掺杂季铵盐后聚苯胺电极表面纳米纤维的关联性增强, 纤维变得粗而短, 呈短棒状结构。形成的珊瑚状多孔结构, 有利于电解液与电极材料的充分接触, 使电极活性物质可以得到充分的利用, 有利于降低电阻, 提高 PANI 的导电性能。

2.3 掺杂聚苯胺的红外光谱分析

将 5 种电极上合成的掺杂聚苯胺膜用去离子水洗涤 3 次, 浸泡 10 h 后再洗涤, 清除未反应的单体和吸附物。于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 48 h 后取出, 用不锈钢刀片在电极上刮下聚苯胺研磨, 加入 KBr 压片。室温下测定的红外光谱如图 3 所示。5 种聚苯胺电极 PANI(A)、PANI/ $C_{12}C_3$ (B)、PANI/ $C_{14}C_3$ (C)、PANI/ $C_{16}C_3$ (D) 和 PANI/ $C_{18}C_3$ (E) 红外光谱峰型基本相似。根据红外光谱特征吸收谱带分析认为^[22], 5 种电极上掺杂聚苯胺, 对应于醌环的 $C=C$ 伸缩的特征带, 波数吸收各自分别为 1566 、 1566 、 1564 、 1565 和 1566 cm^{-1} ; 对应于苯环的 $C=C$ 伸缩, 波数吸收分别为 1476 、 1476 、 1478 、 1475 和 1476 cm^{-1} ; 对应于苯环、醌环上的 $C-N$ 伸缩振动, 分别为 1303 、 1305 、 1303 、 1304 和 1305 cm^{-1} ; 对应于苯醌环 $N=Ar=N$ 特征振动, 分别为 1129 、 1134 、 1127 、 1141 和 1133 cm^{-1} ; 对应于二取代苯环上的 $C-H$ 面外弯曲振动, 分别

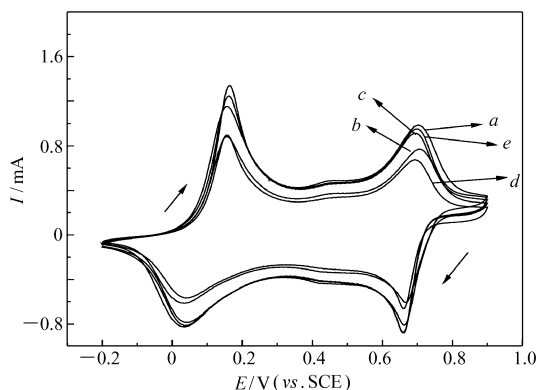


图 1 聚苯胺掺杂电极的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of polyaniline electrodes doped with quaternary ammonium salts

a. PANI; b. PANI/ $C_{12}C_3$; c. PANI/ $C_{14}C_3$; d. PANI/ $C_{16}C_3$; e. PANI/ $C_{18}C_3$

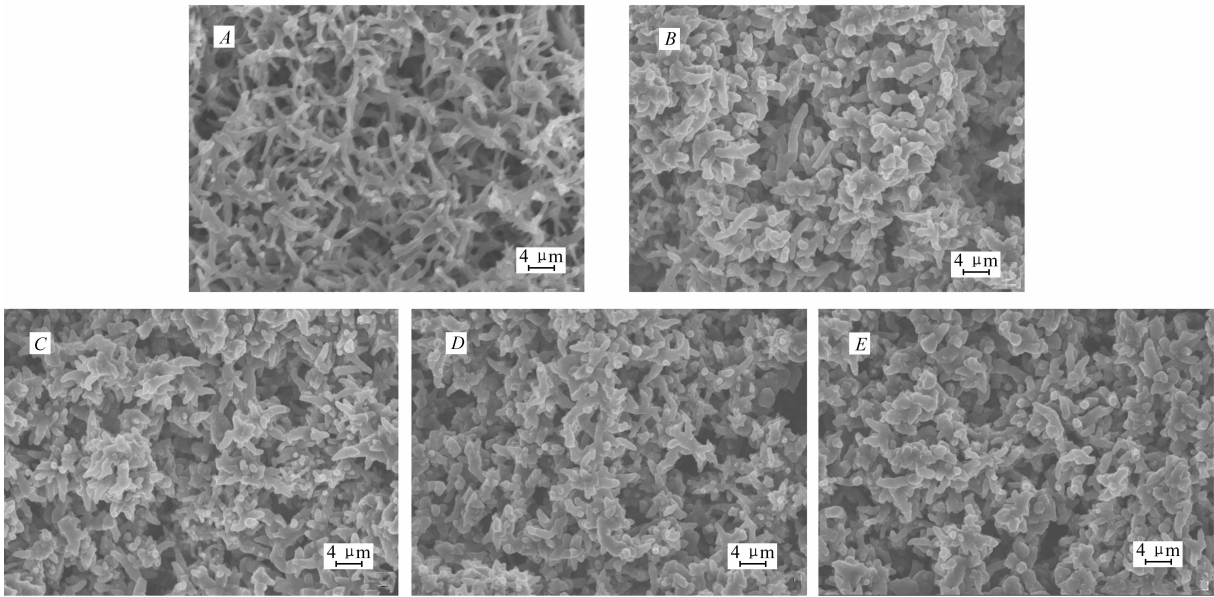


图 2 聚苯胺电极的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of polyaniline electrodes

A. PANI; B. PANI/C₁₂C₃; C. PANI/C₁₄C₃; D. PANI/C₁₆C₃; E. PANI/C₁₈C₃

为 822、824、821、822 和 823 cm^{-1} 。通过对以上红外光谱吸收波数数据分析表明,不论掺杂与否,聚苯胺的红外特征峰没有明显的变化,均具有相同的微观结构,说明掺杂并没有改变聚苯胺的结构特征。

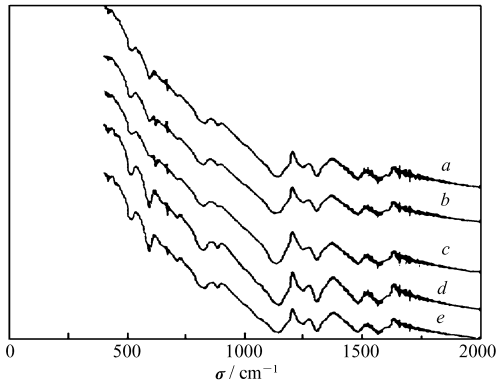


图 3 聚苯胺电极的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of polyaniline electrodes

a. PANI; b. PANI/C₁₂C₃; c. PANI/C₁₄C₃; d. PANI/C₁₆C₃; e. PANI/C₁₈C₃

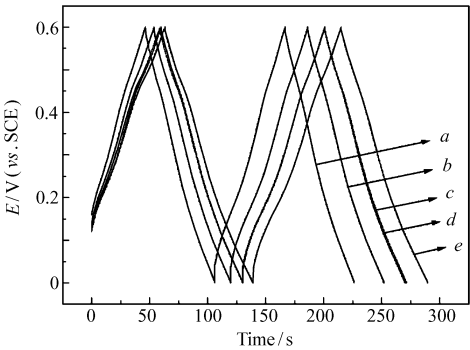


图 4 聚苯胺电极的充放电曲线

Fig. 4 Charge-discharge curves of polyaniline electrodes

a. PANI; b. PANI/C₁₂C₃; c. PANI/C₁₄C₃; d. PANI/C₁₆C₃; e. PANI/C₁₈C₃

2.4 掺杂聚苯胺电极的充放电曲线

将上述合成的各种掺杂聚苯胺电极,置于 1 mol/L H₂SO₄溶液中进行恒电流充放电测试。测试系统为三电极体系,充电电流密度为 2 × 10⁻³ A/cm²,控制电位范围为 0 ~ 0.6 V;图 4 为充放电时的首次充放电曲线。从图 4 可以看出,所有电极在充电和放电初期,E ~ t 曲线均偏离直线,这与聚苯胺的法拉第赝电容性质相一致。

比电容可以按照下式计算得出^[23]:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m}$$

式中,C_m为比电容,I 为充放电电流密度即 2 × 10⁻³ A/cm²,Δt 为充放电时间,ΔV 为电位差即 0.6 V, m 为电极上活性物质的质量。

从表 1 可以看出,PANI 电极最初电容约为 199.0 F/g,掺杂季铵盐后,聚苯胺电极的电容性能得到了改善,其中 PANI/C₁₈C₃ 电极的放电电容高达 329.5 F/g,比 PAN 电极的 199.0 F/g 要高出 66.5%。比电容从大到小依次为 PANI/C₁₈C₃ > PANI/C₁₆C₃ > PANI/C₁₄C₃ > PANI/C₁₂C₃ > PANI。

表 1 聚苯胺电极的比电容
Table 1 Specific capacitance of polyaniline electrodes

Electrodes	C_m (charge)/(F·g ⁻¹)	C_m (discharge)/(F·g ⁻¹)	Coulombic efficiency/%
PANI	201.7	199.0	99
PANI/C ₁₂ C ₃	252.3	249.0	99
PANI/C ₁₄ C ₃	277.1	272.9	98
PANI/C ₁₆ C ₃	296.3	292.1	99
PANI/C ₁₈ C ₃	335.7	329.5	98

2.5 PANI/C₁₈C₃ 电极的 EIS 测试

由于 PANI/C₁₈C₃ 电极性能优于其它掺杂电极,对其进行交流阻抗的测定,采用的交流电压振幅为 10 mV,频率范围为 50 mHz ~ 100 kHz,相对于参比电极外加电压为 0 V。图 5 为 PANI/C₁₈C₃ 和 PANI 电极的 Nyquist 图。如图,电极阻抗由高频区的半圆和低频区的直线组成,其高频区与实轴的交点表征电解液电阻(R_s),而高频段的半圆部分则体现电荷转移电阻(R_{ct}),此处即聚苯胺链内部电荷转移阻力。由图 5 可见,PANI/C₁₈C₃ 电极的 R_{ct} 远小于 PANI 电极的,表明 C₁₈C₃ 的掺入增强了复合电极材料的导电性,降低了阻抗,中频区的相角接近 90°,说明复合电极具有良好的电容性能。

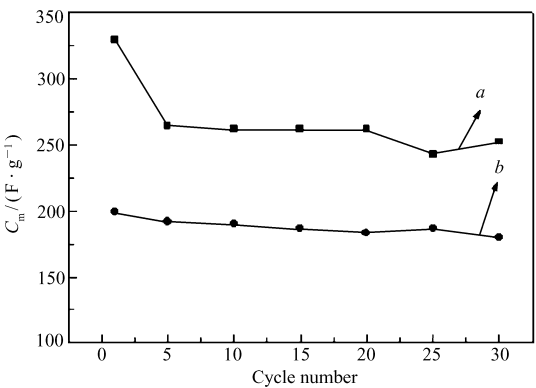
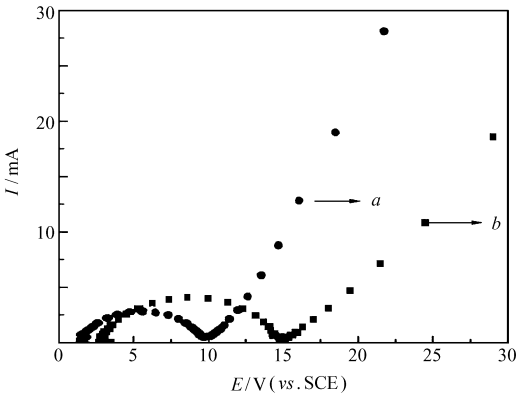


图 5 PANI/C₁₈C₃ (a) 和 PANI (b) 电极的 Nyquist 图
Fig. 5 Nyquist plots of PANI/C₁₈C₃ electrode (a) and PANI electrode (b)

图 6 PANI/C₁₈C₃ (a) 和 PANI (b) 电极循环寿命
Fig. 6 Cycle life performance of PANI/C₁₈C₃ electrode (a) and PANI electrode (b)

2.6 PANI 和 PANI/C₁₈C₃ 电极的循环充放电性能测试

为了研究 PANI/C₁₈C₃ 复合电极的循环稳定性,将 PANI 和 PANI/C₁₈C₃ 电极置于 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中进行了 30 次循环充放电测试,控制电位范围为 0 ~ 0.6 V,充电电流为 2 mA,得到了图 6 所示的 PANI 和 PANI/C₁₈C₃ 电极比电容相对循环次数变化曲线。从图 6 可以看出,随着循环次数的增加,比电容逐渐下降,PANI 电极最初电容为 199.0 F/g,并在 30 圈保持在 180 F/g。这表明聚苯胺电极在 30 圈充放电循环后仍保持着很好的稳定性。PANI/C₁₈C₃ 复合电极的比电容首次充放电循环比电容达到 329.5 F/g,30 次循环后仍稳定在 252.4 F/g,具有良好的循环性能。比电容衰减的主要原因是聚苯胺的降解损失。经过长时间的充放电循环,活性物质发生一定程度的膨胀和收缩,也可能导致材料活性降低,进而造成电极比电容降低。

季铵盐 [C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃]Cl (n = 10 ~ 18) 由亲水基与憎水基两部分组成,作为表面活性剂加入苯胺聚合溶液后,可以改变聚苯胺的晶核取向性,从而影响晶核的生长,同时 [C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃]Cl 对苯胺具有增溶作用,也会对苯胺的电聚合产生影响。表面活性剂季铵盐加入到聚合溶液中,可改变聚合初始溶液的性质,使得聚苯胺在晶形、结构、导电性以及电容性能方面的调控变为可能^[24]。

3 结 论

通过循环伏安法分别制得了掺杂季铵盐的聚苯胺电极,掺杂后的聚苯胺仍保持其原有的特征结构,但形貌上纤维变粗,使电容性能变好。电化学测试结果表明,充电电流为 2 mA 时,比电容由大到小依次为: PANI/C₁₈C₃ > PANI/C₁₆C₃ > PANI/C₁₄C₃ > PANI/C₁₂C₃ > PANI, 其中, PANI/C₁₈C₃ 的比电容为 329.6 F/g,经 30 次循环后比电容保持为 252.4 F/g,即具有较高的比电容和良好的循环性能。

参 考 文 献

- [1] Li Z P, Wang J Q, Liu S, *et al.* Synthesis of Hydrothermally Reduced Graphene/MnO₂ Composites and Their Electrochemical Properties as Supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2011, **196**:8160-8165.
- [2] ZHANG Haiying, HU Zhongai, ZHANG Fuhai, *et al.* Synthesis of Polypyrrole /Reduced Graphene Oxide and Its Capacitive Properties[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(6):674-681 (in Chinese).
张海英, 胡中爱, 张富海, 等. 聚吡咯/还原氧化石墨烯复合物的合成及电容性能[J]. *应用化学*, 2012, **29**(6):674-681.
- [3] Patil D S, Shaikh J S, Dalavid D S, *et al.* Chemical Synthesis of Highly Stable PVA/PANI Films for Supercapacitor Application[J]. *Mater Chem Phys*, 2011, **128**:449-455.
- [4] Tu J G, Hou J G, Wang W, *et al.* Preparation of Porous Nanorod Polyaniline Film and Its High Electrochemical Capacitance Performance[J]. *Synth Met*, 2011, **161**:1255-1258.
- [5] Senthilkumar B, Thenamirtham P, Selvan R K. Structural and Electrochemical Properties of Polythiophene[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**:9063-9067.
- [6] CAI Min, YANG Guifen, WANG Hongqiang, *et al.* Study on Polyaniline/Activity Mesophase Carbon Microbeads Composite of Supercapacitor Electrode Material[J]. *J Funct Mater Devices*, 2011, **17**(2):168-171 (in Chinese).
蔡敏, 杨桂芬, 王红强, 等. 超级电容器聚苯胺/活性中间相炭微球复合电极材料的研究[J]. *功能材料与器件学报*, 2011, **17**(2):168-171.
- [7] LU Xiangjun, DOU Hui, YANG Sudong, *et al.* Fabrication and Electrochemical Capacitive Behavior of Free Standing Graphene/Polyaniline Nanofibre Film[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2011, **27**(10):2333-2339 (in Chinese).
卢向军, 窦辉, 杨苏东, 等. 自支撑石墨烯, 聚苯胺纳米纤维薄膜的制备及其电化学电容行为[J]. *物理化学学报*, 2011, **27**(10):2333-2339.
- [8] WU Juan, WU Xueyan, WEI Xiao, *et al.* Synthesis and Supercapacitance Performance of PANI /MCFs Materials[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2012, **33**(7):1540-1544 (in Chinese).
吴娟, 吴雪艳, 魏霄, 等. 聚苯胺/介孔碳纳米线复合电极材料的制备和性能[J]. *高等学校化学学报*, 2012, **33**(7):1540-1544.
- [9] MA Li, LIANG Weichao, GAN Mengyu, *et al.* Effect of APS/NaClO Composite Oxidant on Morphology and Electrochemical Properties of Polyaniline Prepared by Emulsion Polymerization [J]. *Acta Chim Sin*, 2012, **70**(10):1207-1212 (in Chinese).
马利, 梁卫朝, 甘孟瑜, 等. APS/NaClO 复合氧化剂对乳液法合成聚苯胺的微观形貌及其电化学性能的影响[J]. *化学学报*, 2012, **70**(10):1207-1212.
- [10] FANG Jing, CUI Mu, ZHANG Zhian, *et al.* Preparation and Electrochemical Capacitance Performance of Polyaniline Doped with Transition Metal Salt[J]. *Funct Mater*, 2011, **42**(1):171-174 (in Chinese).
方静, 崔沐, 张治安, 等. 过渡金属盐掺杂聚苯胺材料及电容行为研究[J]. *功能材料*, 2011, **42**(1):171-174.
- [11] CONG Wenbo, HE Xiaoshu. Capacitor Property of PANI/MWCNT Electrode in Li₂SO₄ Solution[J]. *Electrochem*, 2009, **15**(3):3288-3289 (in Chinese).
丛文博, 贺晓书. PANI/MWCNT 电极在硫酸锂溶液中电容性能[J]. *电化学*, 2009, **15**(3):3288-3289.
- [12] Mikhaylova A A, Tusseevaa E K, Mayorovaa N A, *et al.* Single-walled Parbon Nanotubes and Their Composites with Polyaniline, Structure, Catalytic and Capacitive Properties as Applied to Fuel Cells and Supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2011, **56**:3656-3665.
- [13] Yang M M, Cheng B, Song H H, *et al.* Preparation and Electrochemical Performance of Polyaniline-based Carbon Nanotubes as Electrode Material for Supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**:7021-7027.
- [14] Bourdo S E, Warford B, Viswanathan T. Electrical and Thermal Properties of Graphite/polyaniline Composites[J]. *J Phys Chem Solids*, 2012, **196**:309-313.
- [15] XU Hai, CAO Qi, WANG Xianyou, *et al.* Preparation and Capacitive Performance of TSA-PANI/PNR Composites by Emulsion Polymerization[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2010, **31**(3):571-576 (in Chinese).

- 徐海丽,曹琪,王先友,等. 对甲苯磺酸掺杂聚(苯胺/中性红)复合物的乳液聚合法制备及电化学电容行为[J]. 高等学校化学学报,2010,**31**(3):571-576.
- [16] Mujawar S H, Ambade S B, Battumur T, *et al.* Electropolymerization of Polyaniline on Titanium Oxide Nanotubes for Supercapacitor Application[J]. *Electrochim Acta*,2011,**56**:4462-4466.
- [17] Lang X Y, Ling Z G, Fujita T, *et al.* Three-dimensional Bicontinuous Nanoporous Au/polyaniline Hybrid Films for High-performance Electrochemical Supercapacitors[J]. *J Power Sources*,2012,**197**:325-329.
- [18] ZHANG Aiqin, WANG Lizhen, ZHANG Yong. Electrochemical Properties of Activated Carbon-polyaniline Hybrid Capacitor [J]. *Chinese Batt Ind*,2010,**15**(1):18-21 (in Chinese).
张爱勤,王力臻,张勇,等. 活性炭-聚苯胺混合电容器的电化学性能[J]. 电池工业,2010,**15**(1):18-21.
- [19] Melendi S, Bonyadi S, Castell P, *et al.* The Functionalization of Carbon Nanotubes Using a Batch Oscillatory Flow Reactor [J]. *Chem Eng Sci*,2012,**84**(24):544-551.
- [20] Kraljic M, Mandic Z, Duic L. Inhibition of Steel Corrosion by Polyaniline Coating[J]. *Corros Sci*,2003,**45**:181-198.
- [21] Stilwell D E, Park Su-Moon. Electrochemistry of Conductive Polymers III. Some Physical and Electrochemical Properties Observed Form Electrochemically Grown Polyaniline[J]. *J Electrochem Soc*,1988,**135**(10):2491-2496.
- [22] Prokes J, Trchova M, Hlavata H, *et al.* Conductivity Ageing in Temperature-cycled Polyaniline[J]. *Polym Degrad Stab*, 2002,**78**:393-401.
- [23] Mi H Y, Zhang X G, Yang S D, *et al.* Polyaniline Nanofibers as the Electrode Material for Supercapacitors[J]. *Mater Chem Phys*,2008,**112**:127-131.
- [24] Lee H, Kim H, Cho M S. Fabrication of Polypyrrole(PPy)/carbon Nanotube(CNT) Composite Electrode on Ceramic Fabric for Supercapacitor Applications[J]. *Electrochim Acta*,2011,**56**:7460-7466.

Capacitive Properties of Polyaniline Electrodes Doped with Quaternary Ammonium Salts

ZHANG Shuying^a, WEN Liuqing^b, WU Kezhong^{b*}

(^aDepartment of Basic Course, the Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China;

^bCollege of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

Abstract Polyaniline electrodes doped with quaternary ammonium salts $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]Cl$ ($n = 12, 14, 16, 18$) were prepared by cyclic voltammetry. The surface morphology and the structures of composite electrodes were characterized by scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The electrochemical properties of electrodes and the capacitive behavior of the resulting capacitors were systematically studied using cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and constant current charge discharge tests. The specific capacitance of polyaniline electrode doped with $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]Cl$ exhibits a value as high as 329.6 F/g, higher than the value of 199.0 F/g for the PANI electrode at a constant current of 2×10^{-3} A. Moreover, the PANI/ $C_{18}C_3$ electrodes retain good stability over 30 charge-discharge tests with a specific capacitance of 252.4 F/g.

Keywords polyaniline, quaternary ammonium, surfactants, supercapacitors