

文章编号:1674-2869(2013)03-0043-05

聚吡咯/二氧化锰复合材料的合成与性能

李 亮,李兰艳,王 牌

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:聚吡咯制备简便、电导率可控,且比电容高、稳定性好、易于跟其他材料复合,是导电聚合物中一种颇具前景的超级电容器的电极材料。结合二氧化锰成本低、比表面积大、可逆性高、电化学性能稳定、环境友好等优点,采用一步法成功制备了聚吡咯/二氧化锰纳米复合材料。通过傅里叶红外光谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜、X 射线能量色散谱等测试,对聚吡咯/二氧化锰复合材料的结构和形貌进行表征;并且通过循环伏安法和计时电位法对其进行电化学性能测试。结果表明在电流密度为 1 A/g 时,所合成的聚吡咯/二氧化锰复合材料的电容比聚吡咯大几十倍,达到 559 F/g ,并且保持率达到 98.64% ,表明聚吡咯/二氧化锰复合材料具有优良的电化学性、良好的可逆性和优秀的稳定性,与其他同类超级电容器电极材料对比具有一定的优势。

关键词:聚吡咯;聚吡咯/二氧化锰复合材料;一步法;电容

中图分类号:O633

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.03.009

0 引 言

超级电容器是一种应用前景很广的新型储能装置。由于超级电容器具有容量大、效率高、充放电能力强、稳定性好、无污染等优点使它的应用非常广泛,比如在汽车、电力、通讯等方面。已经有很多关于金属氧化物、碳素材料和导电聚合物作为电极材料在超级电容器中的应用研究,其中导电聚合物作为超级电容器电极材料是一个研究的热点。

共轭聚合物聚吡咯是一种重要的导电高分子,已被广泛研究了几十年,经掺杂后可形成优良的导电材料。由于聚吡咯有很好的环境稳定性、易于制备和掺杂、无毒害等优点被广泛用作电极材料。然而,聚吡咯也有不足之处,比如难溶解、难熔融、力学性能差等。因此,聚吡咯常与金属或金属氧化物进行复合以改善其机械、电化学性能,这使得聚吡咯复合材料成为研究的热点。聚吡咯及其复合材料的合成方法及机理在国内外已有很多研究。比如钱人元^[1]等人提出的聚吡咯的质子酸掺杂机理,成功解释了以质子酸或者部分非氧化性路易斯酸为掺杂剂的掺杂反应的过程。目前,聚吡咯及其复合材料在二次电池、电容器、化学传感器、生物电极、导电材料等领域的研究也层出不穷。但是由于聚吡咯的电导率低、生产成本高、寿

命短等缺点使得聚吡咯及其复合材料的应用在有些方面还没有达到实际生产的要求,这也是国内外科研工作者的研究重点。

二氧化锰由于成本低、比表面积大、可逆性高、电化学性能稳定、环境友好等优点引起了科研工作者的兴趣^[2]。二氧化锰优越的电化学性能使它可用作充电电池的电极材料。二氧化锰在电池以及超级电容器电极材料等领域已展现出极其优越的性能和潜在的商业价值^[3]。

为了结合聚吡咯和二氧化锰的优点,得到更好的超级电容器电极材料,我们首次采用甲基橙作为模板运用一步法把聚吡咯和二氧化锰进行复合,得到聚吡咯/二氧化锰复合材料。经过测试,我们发现得到的聚吡咯/二氧化锰复合材料既有很高的比电容又有很好的循环性,相对于聚吡咯来说性能有了巨大的提高。这样既降低了成本又提高了其稳定性以及电化学性能,因而,在超级电容器电极材料上会有更广泛应用。如果应用于生产中我们将得到电容高、寿命长的电极材料。

1 实验部分

30 mL 浓度为 5 mmol/L 的甲基橙(MO)溶液调节至 $\text{pH}=1$,加入 $70\text{ }\mu\text{L}$ 减压蒸馏过的吡咯(Py)单体,得到 Py-MO 溶液。 0.27 g KMnO_4 溶于 10 mL 水中,把 KMnO_4 水溶液缓慢滴加到 Py

收稿日期:2013-01-12

基金项目:国家自然科学基金(20904044);武汉工程大学第四届研究生教育创新基金(CX201232)

作者简介:李 亮(1978-),男,湖北黄石人,教授,博士。研究方向:功能高分子合成及其应用。

—MO 溶液中,在室温下磁力搅拌 24 h.用蒸馏水洗涤至滤液无色,然后真空干燥即得到 PPy/MnO₂ 复合物.

红外光谱(FT-IR)测试采用 TJ270 红外光谱仪;扫描电子显微镜(SEM)测试、能量色散 X 射线光谱(EDX)测试采用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜;X 射线衍射(XRD)测试采用 Bruker D8 X 射线粉末衍射仪.

以铂丝电极作为对电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极,与 PPy/MnO₂ 复合材料修饰的电极作为工作电极组成三电极体系,NaSO₄ 溶液构成电解池.采用 CHI-660D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行循环伏安法及计时电位法测试.

2 结果与讨论

2.1 聚吡咯与聚吡咯/二氧化锰的 FT-IR 表征

PPy 及 PPy/MnO₂ 复合材料的红外表征如图 1 所示. PPy 及 PPy/MnO₂ 复合材料的特征峰如下:在 3 400~3 420 cm⁻¹ 处的特征峰来源于 N—H 和 O—H 键的伸缩振动,1 560~1 630 cm⁻¹ 处的特征峰来源于吡咯环中 C=C 键的平面伸缩振动,1 380~1 400 cm⁻¹ 处的特征峰来源于吡咯环中 C—N 或 C—H 键的变形振动,1 180~1 190 cm⁻¹ 处的特征峰来源于吡咯环的伸缩振动,1 010~1 040 cm⁻¹ 处的特征峰来源于 C—H 和 N—H 键的平面振动,917~947 cm⁻¹ 处的特征峰来源于吡咯环中面外 C—H 键的变形振动^[4]. 由此可知,是否复合 MnO₂ 对 PPy 的结构基本没影响.

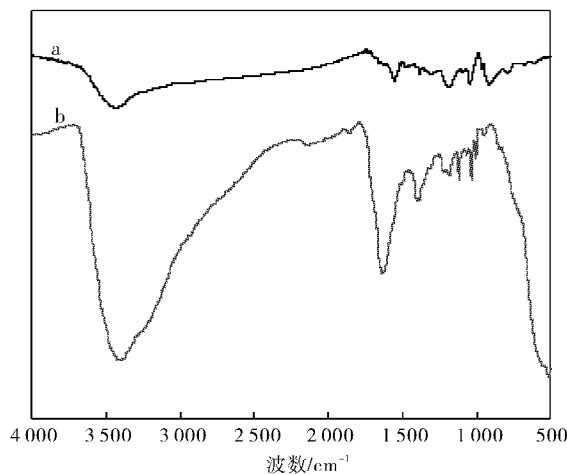


图 1 (a)PPy 及(b)PPy/MnO₂ 复合材料的红外表征图谱

Fig. 1 FT-IR spectra of (a)PPy and (b)PPy/MnO₂ composite

2.2 聚吡咯与聚吡咯/二氧化锰的 XRD 表征

PPy 及 PPy/MnO₂ 复合材料的 X 射线衍射图谱如图 2 所示. PPy 在 $2\theta=26^\circ$ 处有一个较宽的峰,这是 PPy 的特征衍射峰;PPy/MnO₂ 复合物的特征衍射峰在 $2\theta=25^\circ, 37^\circ$ 和 66° 处. $2\theta=25^\circ$ 处可以看到 PPy 的特征衍射峰, $2\theta=37^\circ$ 和 66° 处的峰非常明显,是 MnO₂ 的衍射峰,由于 PPy 分子链很弱的堆积排列,从而使 PPy 的特征衍射峰强度明显低于 MnO₂ 的衍射峰^[5]. 由此可以看出我们由一步法制得了 PPy/MnO₂ 复合材料.

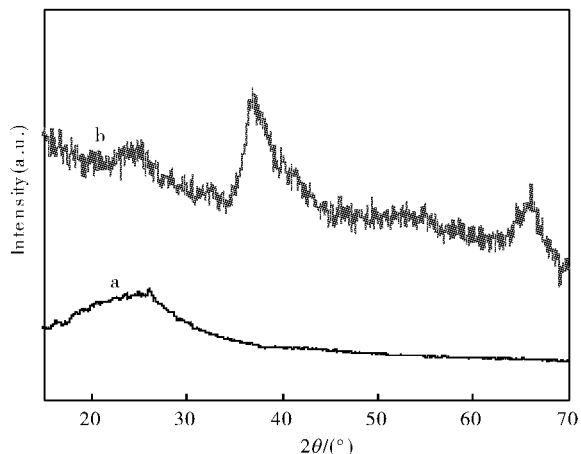


图 2 (a)PPy 及(b)PPy/MnO₂ 复合材料的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of (a)PPy and (b)PPy/MnO₂ composite

2.3 聚吡咯与聚吡咯/二氧化锰复合物的 SEM、EDX 表征

PPy 及 PPy/MnO₂ 复合材料的 SEM 图如图 3 所示,由图可知 PPy 颗粒的直径约为 500~800 nm, PPy/MnO₂ 复合材料颗粒的直径约为 100 nm. 由此可知,掺杂 MnO₂ 使得 PPy/MnO₂ 复合材料颗粒粒径与 PPy 相比减小了很多倍.

PPy/MnO₂ 复合材料的成分分析如表 1 所示,由表可知 PPy/MnO₂ 复合材料含有 C, O, Mn 元素^[6],由此可知 O 和 Mn 元素被掺杂到了聚吡咯中.

表 1 PPy/MnO₂ 复合物的成分分析表

Table 1 Component analysis of PPy/MnO₂ composite

元素	w/%	原子数百分比 %
C	25.06	43.57
O	29.62	38.67
Mn	45.32	17.76
总计	100.00	100.00

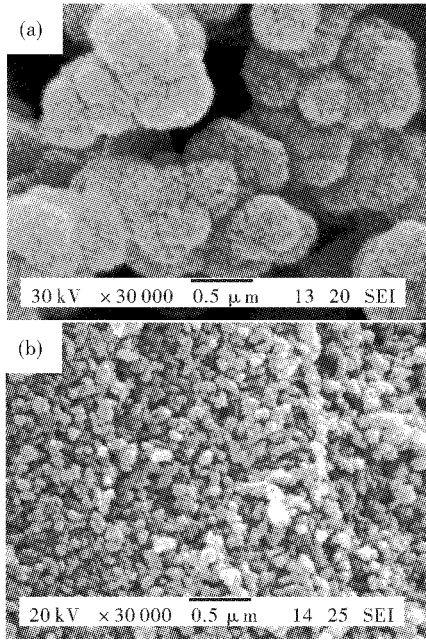
图3 (a)PPy及(b)PPy/MnO₂复合材料的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of (a)PPy and (b)PPy/MnO₂ composite

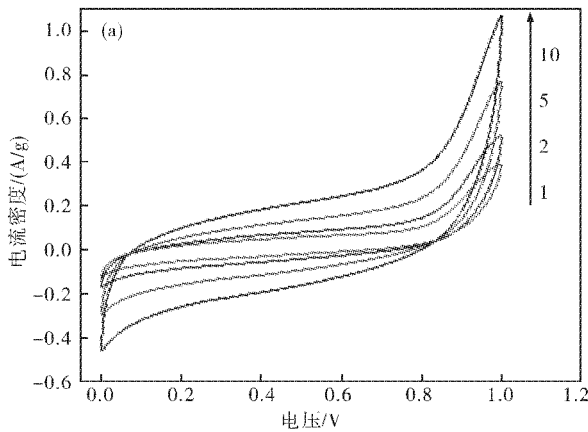
图4 (a)PPy及(b)PPy/MnO₂复合材料在扫描速率为1,2,5,10 mV/s下的循环伏安图

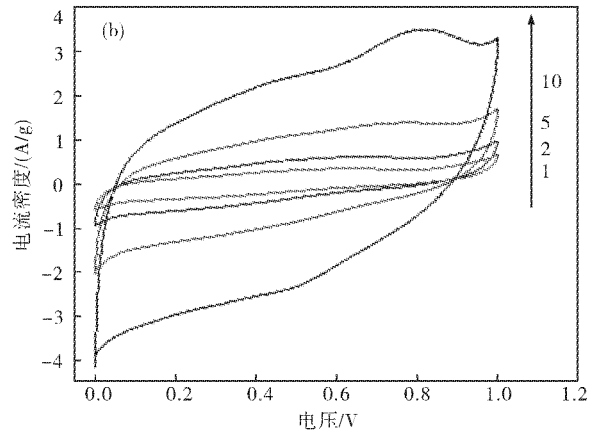
Fig. 4 Cyclic voltammograms of (a)PPy and (b)PPy/MnO₂ composite electrode at the scan rates of 1,2,5 and 10 mV/s, respectively

2.4 电化学表征

2.4.1 循环伏安法 图4为PPy及PPy/MnO₂复合材料在扫描速率分别为1,2,5,10 mV/s时,在1 mol/L Na₂SO₄溶液作电解液的循环伏安图。由图可知,扫描速率越小循环伏安图越接近于矩形。根据公式(1)如下:

$$C_s = \frac{\int idV}{2 \times m \times \Delta V \times S} \quad (1)$$

其中 C_s 是电容, $\int idV$ 是循环伏安曲线的面积, m 是工作电极上产品的质量, ΔV 是电压范围, S 是扫描速率^[7]。由此可知扫描速率越小电容越大。比较(a)(b)可知相同扫描速率下 PPy/MnO₂ 复合物的循环伏安曲线的面积比 PPy 大几倍,因而相同条件下 PPy/MnO₂ 复合物的电容比 PPy 大很多。这表明 PPy/MnO₂ 复合材料比 PPy 电容性更好。



2.4.2 计时电位法 图5为PPy及PPy/MnO₂复合材料在电流密度分别为0.2,0.5,1,2,5,10和20 A/g,在1 mol/L Na₂SO₄电解液中的计时电位图。由图可知在电流密度为1,2,5,10和20 A/g时计时电位曲线比较对称,这就说明PPy及PPy/MnO₂复合材料在此条件下表现了很好的电容特性。但是在电流密度为0.2和0.5 A/g时充电和放电曲线不对称,这是内阻的原因。当电流密度大于1 A/g时,内阻相对来说比较小,对计时电位曲线没多大影响,但是当电流密度小于1 A/g时,内阻相对来说比较大,对计时电位曲线的影响就比较大。根据公式(2)如下:

$$C = \frac{i \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (2)$$

其中 C 表示电容, i 表示放电电流, m 表示工作电极上产品的质量, Δt 表示放电时间, ΔV 表示放电电压。比较(a)(c),(b)(d),根据公式(2)计算可以得出 PPy 及 PPy/MnO₂ 复合材料在不同电流密度下的电容。电流密度为1 A/g时 PPy 的电容为23 F/g,但是 PPy/MnO₂ 复合材料的电容与 PPy 相比有很大的增加,达到559 F/g。在电流密度相同的情况下,PPy/MnO₂ 复合材料的电容比 PPy 大几十倍。这说明 PPy/MnO₂ 复合材料比 PPy 电化学性能好很多。

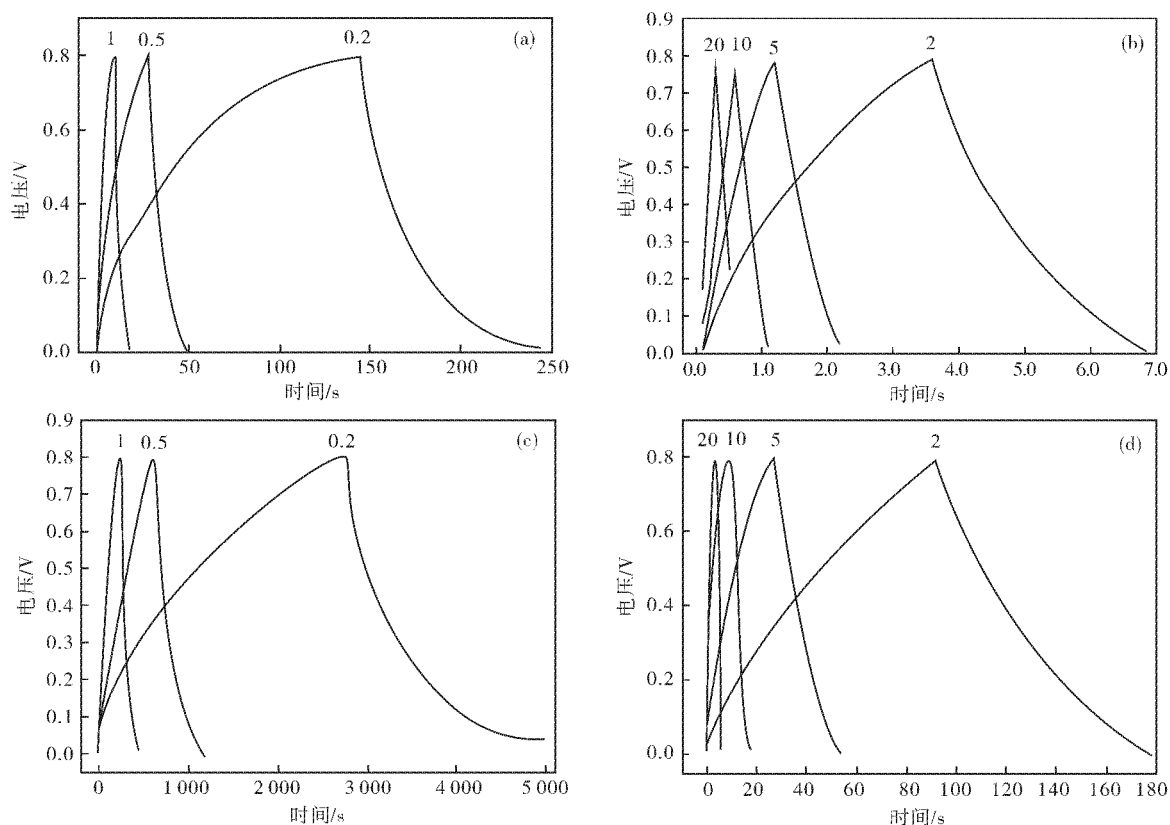


图 5 (a)(b)PPy 及 (c)(d)PPy/MnO₂ 复合材料在电流密度分别为 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 A/g 的计时电位图

Fig. 5 Constant current charge/discharge curves of (a)(b)PPy and (c)(d)PPy/MnO₂ composite electrode at different current density: 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 A/g

图 6 显示了在电流密度为 5 A/g, 电压范围为 0~1.0 V 条件下用计时电位法得到的 PPy 及 PPy/MnO₂ 复合材料扫描 1 000 圈的圈数—电容的保持率比较图。由图可以看出 PPy 的保持率在前 100 圈急速下降, 之后达到稳定, 大概在 45.66%, 也就表明在 1 000 圈之后 PPy 的电容大概损失了一半。PPy/MnO₂ 复合材料的曲线比较

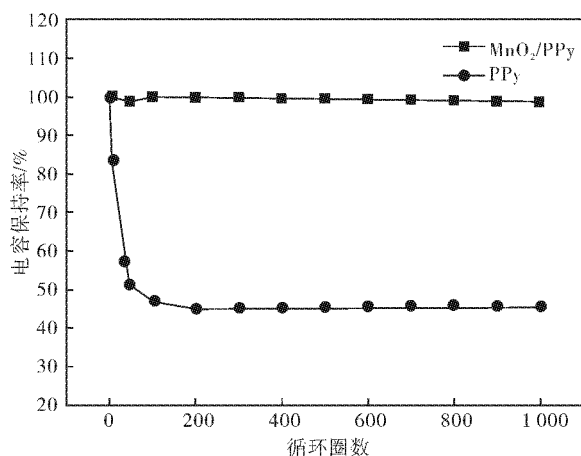


图 6 PPy 及 PPy/MnO₂ 复合材料的循环圈数—电容保持率曲线比较图

Fig. 6 Comparison of cycle number and retention rate of capacitance between PPy and PPy/MnO₂ composite

平稳, 在扫描 1 000 圈之后电容保持率仍为 98.64%。由此可以得出 PPy/MnO₂ 复合材料比 PPy 的电容保持率好很多, 因而有更好的电化学性和循环性。所以 PPy/MnO₂ 复合材料比 PPy 更适合作电极材料。

3 结 语

我们采用一步法合成 PPy/MnO₂ 复合材料, 经过各种表征测试证实 PPy/MnO₂ 复合材料与 PPy 相比, 具有良好的电化学性和循环性。这种复合材料有望在超级电容器电极材料领域展开应用。

致谢

本研究受到国家自然科学基金委员会和武汉工程大学的资助, 特表感谢。

参考文献:

- [1] Qian R Y, Pei Q B, Huang Z T. The role of H⁺ ions in the electrochemical polymerization of pyrrole in aqueous media [J]. Makromol Chem, 1991, 192:1263.

- [2] 程富民. 二氧化锰-聚合物复合材料的循环伏安法制备及性能研究[D]. 石家庄:河北师范大学, 2010.
- [3] 张熊. 二氧化锰及其纳米复合材料的可控制备与性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2008.
- [4] 朱寒冰, 黄瑜, 李亮. 甲基橙掺杂聚吡咯纳米管的合成及其性能[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(7): 17-21.
- [5] Lakshinandan Goswami, Neelotpal Sen Sarma, Devashish Chowdhury. Bias-Induced Enhancement of Conductivity in Polypyrrole[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2012, 116: 6446-6452.
- [6] Junyu Lei, Xiaofeng Lu, Wei Wang, et al, Fabrication of MnO_2 /graphene oxide composite nanosheets and their application in hydrazine detection[J]. The Royal Society of Chemistry, 2012, 2: 2541-2544.
- [7] Jianfeng Zang, Xiaodong Li. In situ synthesis of ultrafine $\beta\text{-MnO}_2$ /polypyrrole nanorod composites for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21, 10965-10969.

Synthesis and properties of polypyrrole and polypyrrole/ MnO_2 composite

LI Liang, LI Lan-Yan, WANG Pai

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Polypyrrole is a kind of promising conductive polymer due to easy to prepare, adjustable conductivity, high specific capacitance, good reliability and excellent compatibility with other materials. MnO_2 also has many advantages, such as economical, high specific surface area, good reversibility, good chemical reliability and environment friendly. polypyrrole/ MnO_2 composite was synthesized by one step method. The structure and morphology of polypyrrole / MnO_2 composite was studied by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic, scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectrom (EDX) test. Moreover, the electrochemical performance was tested by cyclic voltammetry and chronopotentiometry. The result shows that the specific capacitance of the polypyrrole/ MnO_2 composite can reaches 559 F/g at the current density of 1 A/g, which is much more than that polypyrrole. The specific capacitance of the polypyrrole/ MnO_2 electrode keeps 98.64% after 1000 charge/discharge cycles. It indicates that polypyrrole/ MnO_2 composite has good electrochemistry, reversibility and recyclable properties, which can be used as super-capacitors in future.

Key words: polypyrrole; polypyrrole/ MnO_2 composite; one step method; capacitance

本文编辑: 龚晓宁