

文章编号:1674-2869(2015)08-0045-04

四氧化三锰/聚吡咯/石墨烯复合材料的研制

赵 睿,汪 洋,柳景亚,李 亮*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:聚吡咯与石墨烯都具有良好的导电性,并易于与其他材料复合.为了改善金属氧化物材料的电化学性能,采用两步法,先合成氧化石墨烯/聚吡咯复合物,利用高锰酸钾与乙二醇在微波下与氧化石墨烯/聚吡咯复合物反应,制备四氧化三锰/聚吡咯/还原氧化石墨($\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$)复合材料,利用扫描电镜、傅立叶红外光谱和 X 射线衍射对 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的微观形貌及结构进行表征,并通过循环伏安法和计时电位法对其电化学性能进行测试.结果表明,电流密度为 0.5 A/g 时, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的电容达到 546 F/g,经过 800 圈循环伏安测试后的电容保持率为 94.8%.表明 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料具有良好的电化学可逆性与电化学稳定性.其优良的电化学性能可能是 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料中三种组分共同作用的结果,可望应用于新型超级电容器.

关键词:复合材料;电化学性能;吸附

中图分类号: O633

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.009

0 引 言

超级电容器是一种介于电池和传统电容器之间的新型储能器件,具有超大电容量,高充放电效率等优点.目前用作超级电容器的电极材料主要有碳、金属氧化物和导电聚合物这 3 大类^[1].由于四氧化三锰(Mn_3O_4)低毒性与环境友好性好等特点,它是一种具有潜力的金属氧化物.但是 Mn_3O_4 较低的电导率与电容量,与循环稳定性较差等缺点限制了其进一步应用.

为了克服以上缺陷,通常将其他材料与 Mn_3O_4 复合^[2].聚吡咯(PPy)作为导电高分子的一种,已被用作电极材料,在充放电时 PPy 发生快速可逆的掺杂/去掺杂过程,使 PPy 储存高密度电荷,产生很高的法拉第赝电容而储存能量^[3-4].石墨烯是一种新型的具有二维平面结构的碳纳米材料,具有优异的电学性能与力学性能,但纯石墨烯也因其不可避免的团聚使其电化学性能远未达到其理论值^[5-6].

在本研究中,利用两步法制备四氧化三锰/聚吡咯/还原氧化石墨($\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$)复合材料,利用多种手段对复合材料的微观结构与电化学性能进行表征测试.

1 实验部分

1.1 原 料

高锰酸钾,过硫酸铵,乙二醇均为化学纯级,购买于国药.氧化石墨烯(GO)自制.吡咯单体减压蒸馏放于冰箱中存放.

1.2 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的制备

取 60 mL 质量浓度为 1 mg/mL 的氧化石墨烯(GO)溶液,向其中加入 60 μL 吡咯单体与 1 mmol 过硫酸铵,反应 24 h 后,抽滤,洗涤,干燥备用.称取上一步骤产物 50 mg,将其置于 100 mL 蒸馏水中超声分散后,加入 0.2 M 的高锰酸钾溶液与 35 mL 乙二醇继续搅拌 10 min,将其置于微波反应器中 800 W 反应 2.5 min 后,用大量蒸馏水洗涤,抽滤,真空干燥得到 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料.

1.3 表征测试

傅立叶变换红外光谱(FT-IR)测试采用 KBr 压片法在 Nicolet Impact-420 型红外光谱仪上进行;JSM-5510LV(JEOL Co.)型扫描电子显微镜(SEM)用于观察样品的微观形貌;X 射线衍射(XRD)测试采用 Shimadzu XD-5A 型 X 射线衍射仪.

以 Ag/AgCl 电极作为参比电极,铂丝作为对电极,与复合材料修饰的电极作为工作电极组成三电

收稿日期:2015-06-01

基金项目:武汉工程大学第六届研究生教育创新基金(CX2014059);湖北省高等学校 2014 年省级大学生创新创业训练计划项目(201410490005)

作者简介:赵 睿(1989-),男,湖北应城人,硕士研究生.研究方向:功能复合材料.*通信联系人

极体系, 1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液作为电解质, 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 FTIR 表征

图 1 给出了 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的红外光谱。在 $1\ 650\sim 1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰归属于吡咯环中 $\text{C}=\text{C}$ 键的平面伸缩振动, $1\ 390\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 160\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰分别来源于吡咯环 $\text{C}-\text{N}$ 键的变形振动与吡咯环的伸缩振动, $915\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰表示的是吡咯环中面外 $\text{C}-\text{H}$ 键的变形振动。位于 $635\ \text{cm}^{-1}$ 与 $518\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰属于 $\text{Mn}-\text{O}$ 键伸缩振动。这表明 PPy 与含锰化合物已经被复合到复合材料中。

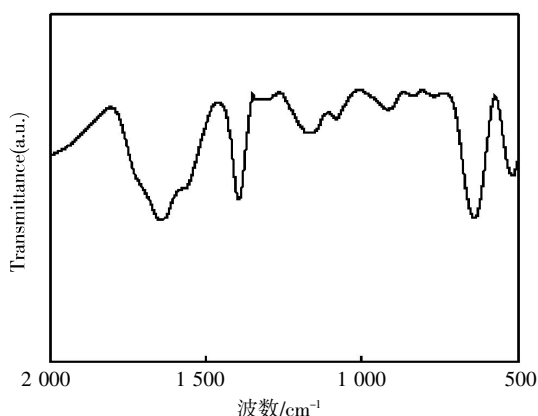


图 1 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的红外图谱

Fig. 1 FTIR spectrum of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ composite

2.2 XRD 表征

$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的 X 射线衍射图谱如图 2 所示。

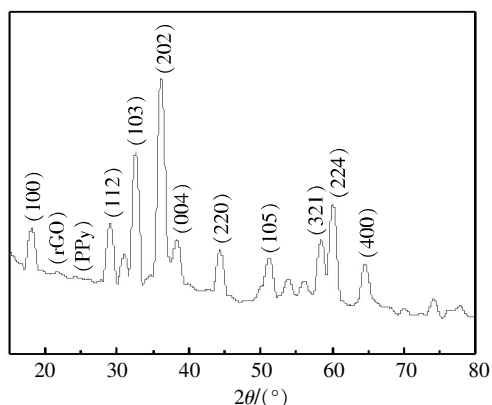


图 2 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ composite

位于 18° 、 28.7° 、 32.5° 、 36.1° 、 38.5° 、 44.4° 、 51° 、 58.6° 、 60.2° 及 64.6° 的一系列衍射峰分别为

Mn_3O_4 的 001 、 112 、 113 、 202 、 004 、 220 、 105 、 321 、 224 及 400 晶面的衍射峰与 JCPDS(24-0734)标准 Mn_3O_4 的 XRD 数据相符, 且无任何杂峰, 表明 Mn 的金属氧化物确实仅为 Mn_3O_4 。存在于 22.4° 左右的微弱的峰则是 rGO 的衍射峰, 而位于 $24\sim 25^\circ$ 的微弱的宽峰则是 PPy 的衍射峰。XRD 结果与 FTIR 结果说明 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料已被成功制备。

2.3 SEM 表征

GO 与 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的微观形貌如图 3 所示。纯 GO 为层片堆积到一起, 而且表面很光滑。而对于三组分复合材料, 仍然能观察到片状堆积, 但是聚集程度有了很大的改善, 这可以归功于 Mn_3O_4 与 PPy 插入到石墨烯片层之间, 减弱了石墨烯片的聚集。更为明显的是, 原先光滑的表面已经变得很粗糙, 有很多尺寸在 $75\sim 200\ \text{nm}$ 范围的小颗粒分布在石墨烯片表面。这一结果表明, 经过两步法, Mn_3O_4 与 PPy 已经较好的分布在还原氧化石墨烯表面。

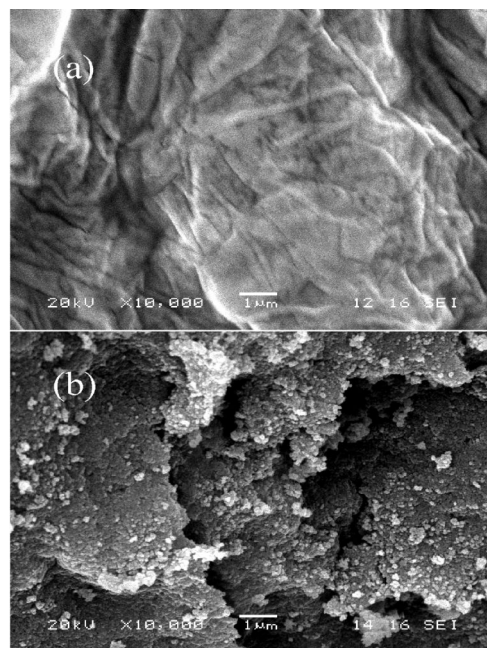


图 3 GO (a) 与 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料(b)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of GO (a) and $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ composite (b)

2.4 电化学性能测试与分析

2.4.1 循环伏安法的测试结果与分析 如图 4(a) 所示, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的循环伏安曲线图形基本上呈矩形, 这表明三组分复合材料具有电容器的充放电性质。从图 4(b) 可以看出随着扫描速率的增大, 复合材料的比电容逐渐下降。这是因为随着扫描速率增大, 载流子在复合材料电极中没有足够的时间迁入迁出, 从而导致 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的比电容下降^[7]。在扫描速率为 $200\sim$

1 000 mV/s 区间时,复合材料的比电容变化不是很显著。

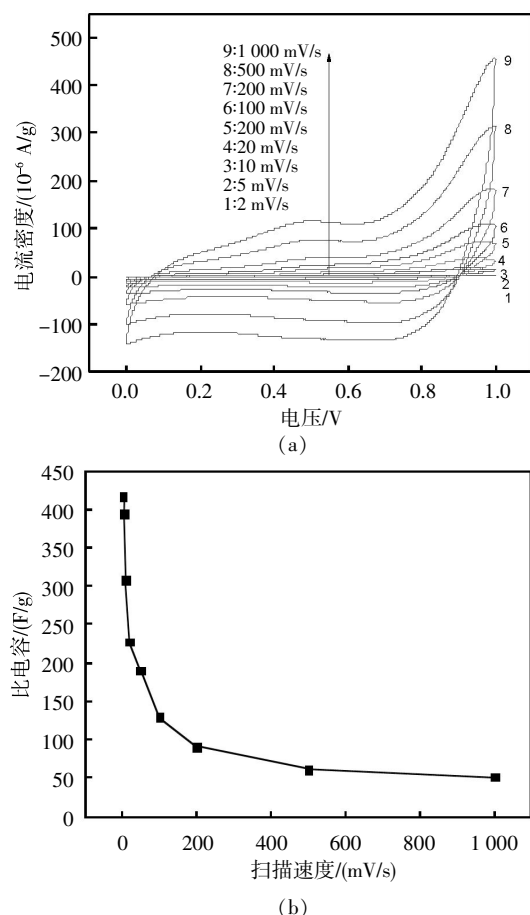


图4 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料在不同扫描速度下的循环伏安曲线(a),比电容随扫描速度变化关系(b)

Fig. 4 (a) CV curve of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ in different scan rates, (b) Relation between specific capacitance and scan rate

2.4.2 计时电位法的测试结果与分析 计时电位法是一种在恒定电流下测定电化学电容器性能的方法。图5是 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的计时电位曲线。从计时电位曲线来看,充电曲线及放电曲线基本保持对称。在电流密度都为 0.5 A/g 的条件下, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的最大电容为 546 F/g。这表明在 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 三组分复合材料中各个组分之间的相互作用提升了复合材料的电化学性能。

2.4.3 循环稳定性测试结果与分析 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料在电流密度为 2 A/g 条件下进行 800 圈循环,以测试复合材料作为电容器电极的稳定性,结果如图6所示。可以观察到在最初的50圈中, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的比电容略微增大,在之后的循环测试中,比电容再逐渐减少。最初比电容的增加可以归结为在最初循环中,由于支持电解质所导致电极表面湿润度的提高。经过 800 圈

循环测试后,3 组分复合材料的比电容保持率为 94.8%。 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}$ 与 rGO 三组分在复合材料中有有效的相互作用,以及多层次的微观结构一起导致了复合材料良好的电容性能。

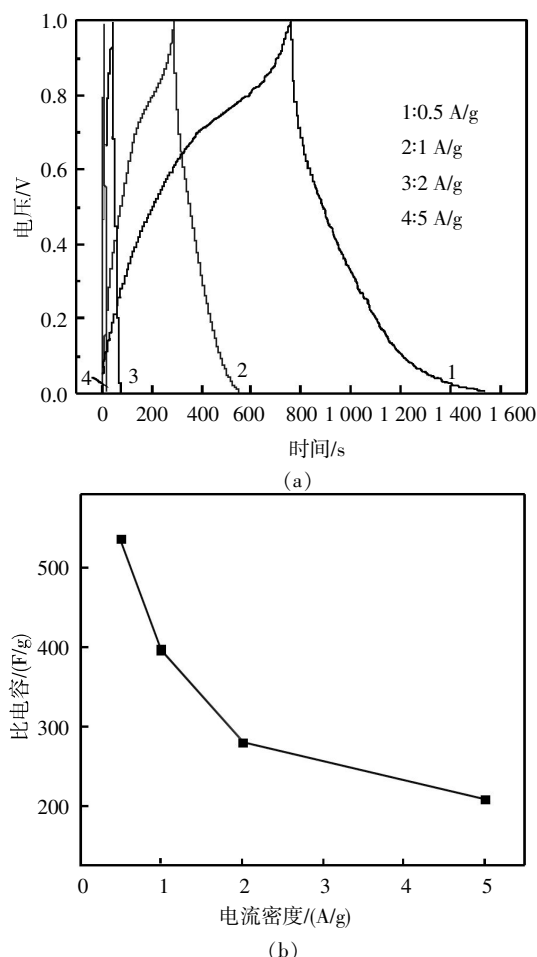


图5 (a) $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料在不同电流密度下的计时电位曲线, (b) 比电容与电流密度的关系

Fig. 5 (a) CD curves of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$, (b) Relation between specific capacitance and current density

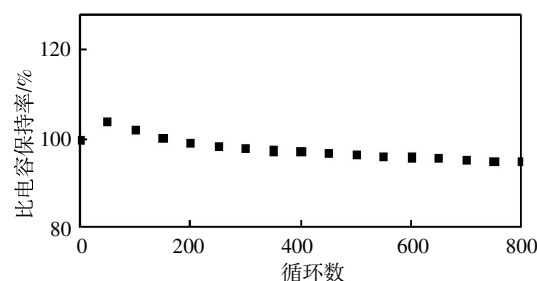


图6 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 的循环稳定性
Fig. 6 Cycle performances of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ at the current density of 2 A/g.

3 结 语

采用两步法合成了 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料,经过多种表征测试证实 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}$ 与 rGO 这 3 种组分均存在于复合材料中,而且 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复

合材料具有良好的电化性学性与循环稳定性. 这 3 种组分复合材料有望应用于超级电容器领域.

致 谢

本研究得到武汉工程大学第六届研究生教育创新基金与湖北省大学生创新创业训练项目的资助, 特表感谢!

参考文献:

- [1] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 797–828.
- [2] LIU Y, WANG W, WANG Y, et al. Binder-free three-dimensional porous Mn_3O_4 nanorods/reduced graphene oxide paper-like electrodes for electrochemical energy storage[J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 16374–16379.
- [3] LIU Y, ZHANG Y, MA G H, et al. Ethylene glycol reduced graphene oxide/polypyrrole composite for supercapacitor[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 88: 519–525.
- [4] 李亮, 李兰艳, 王牌. 聚吡咯/二氧化锰复合材料的合成与性能[J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35(3): 43–47.
- [5] LI L, LI L Y, WANG P. Synthesis and properties of polypyrrole and polypyrrole/ MnO_2 composite [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2013, 35 (3): 43–47 (in Chinese).
- [6] ZHANG Y, FAN W, HUANG Y, et al. Graphene/carbon aerogels derived from graphene crosslinked polyimide as electrode materials for supercapacitors [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 1301–1308.
- [7] BAG S, RAJ C R. Layered inorganic-organic hybrid material based on reduced graphene oxide and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for high performance supercapacitor electrodes [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17848–17856.
- [8] JIN Y, CHEN H, CHEN M, et al. Graphene-patched CNT/ MnO_2 nanocomposite papers for the electrode of high-performance flexible asymmetric supercapacitors [J]. *ACS Appl Mater Interface*, 2013, 5: 3408–3416.

Preparation and properties of manganic manganous oxide/polypyrrole/graphene composite materials

ZHAO Rui, WANG Yang, LIU Jing-ya, LI Liang

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

Abstract: Polypyrrole and graphene are conducting materials with excellent compatibility with other materials. To improve the electrochemical property of metal oxide materials, manganic manganous oxide/polypyrrole/graphene ($\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$) ternary nanocomposites were prepared by two-step method. Scanning electron microscopy, Fourier infrared spectrum and X-ray diffraction techniques were carried out to characterize the microstructures and properties of the $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ ternary nanocomposites. Moreover, the electrochemical performance was tested by cyclic voltammetry and chronopotentiometry. The result indicates that the specific capacitance of the ternary nanocomposites reaches 546 F/g at the current density of 5 A/g, which keeps 94.8% by 800 cyclic voltammetry tests. It indicates that $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ ternary nanocomposites have good electrochemistry reversibility and recyclable properties. It suggests that the mutual interactions among the components of Mn_3O_4 , PPy and rGO in the nanocomposite results in the electrochemical performance and these ternary nanocomposites could be used as super-capacitors in future.

Keywords: composite materials; electrochemical property; adsorption

本文编辑: 龚晓宁