文章编号:1007-2985(2012)02-0093-06

聚吡咯/氧化石墨复合材料的电化学电容性能*

蒋剑波^{1,2},罗冬明²,钱 东²

(1. 吉首大学化学化工学院,湖南 吉首 416000;2. 中南大学化学化工学院,湖南 长沙 410089)

摘 要:以改进的 Hummer 法制备氧化石墨(GO),用原位聚合法合成聚吡咯/氧化石墨(Ppy/GO)复合物,运用 CV 和 CP 法测试电化学性能,并以 XRD,FTIR,SEM 分析材料的结构形貌.结果表明:(1)Ppy/GO 复合物具有较好的电化学电容 性能.当电流密度为 0.5 A·g⁻¹ 时,复合物在 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的比电容可达 358.93 F·g⁻¹.(2)Ppy/GO 复合 物较 Ppy 有更好的循环稳定性和倍率充放电性能.当扫描速率分别为 10,20,50 mV·s⁻¹ 时,复合物电极的循环伏安曲线 均呈现出良好的矩形特征,并能保持一致性,而在相同扫描速率下,Ppy 的循环伏安曲线不稳定;当电流密度分别为 1,2,5 A·g⁻¹ 时,复合物的比电容分别达 204.71,130.82,60.21 F·g⁻¹,高于相同条件下 Ppy 的 178.05,123.89,46.52 F·g⁻¹.以上说明将聚吡咯与氧化石墨形成复合物有利于改善聚吡咯的电化学电容性能.

关键词:聚吡咯;氧化石墨;复合材料;电化学电容

中图分类号:TB332 **文**献标志码:B

DOI:10.3969/j.issn.1007 - 2985.2012.03.022

超级电容器兼有高能量密度和高功率密度的特点^[1],在移动通信、电动汽车等领域具有广阔的应用前 景,倍受国内外研究者的关注,成为世界各国新能源领域的研究热点之一.电极材料是超级电容器的核心 部分,是决定超级电容器性能的关键因素,因此,加强超级电容器电极材料研究,对于发展高性能的超级电 容器有重要意义.

聚吡咯(Polypyrrole, Ppy)是由吡咯单体通过电化学或化学方法聚合而成的导电聚合物.随着导电聚合物超级电容器研究的兴起,聚吡咯因具有在掺杂状态下理论比电容高(可达 620 F•g⁻¹)^[2]、导电性较高而成本较低^[3],且容易合成、对环境友好^[4]等特点,成为超级电容器电极材料候选之一.

然而,尽管聚吡咯作为超级电容器电极材料有诸多优点,其循环稳定性是一个不可忽视的问题,由于 聚吡咯的掺杂--脱掺杂通过对离子(counter-ions)的嵌入/脱嵌来实现,在循环过程中反复的嵌入/脱嵌会 引起体积的膨胀和收缩,最终会导致电极脱落^[5];因此,需进一步研究改善聚吡咯电极材料的循环性能.近 年来,利用复合物来改善导电聚合物电极材料循环性能的研究颇为引人注目.例如,文献[6]通过化学方法 制备了聚苯胺一碳材料复合电极,增强了聚苯胺电极的稳定性,提高了比容量;文献[3]将 PANI 和 PPY 与多壁碳纳米管(MWNTs)复合,因碳纳米管的弹性,电极材料的稳定性极好;文献[7]制备了全氟磺酸 (Nafion)/聚苯胺纳米纤维复合物,发现由于包覆了全氟磺酸,电极材料的稳定性得到提高;最近,将蒽醌 磺酸盐^[8]、纤维素^[9-10]、磺化石墨^[11]与聚吡咯形成复合物以改善其循环稳定性的研究也相继得到报道.这

* **收稿日期:**2012-02-15

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(09JJ3024) 作者简介:蒋剑波(1974-),男,湖南双牌人,吉首大学化学化工学院副教授,中南大学博士生,主要从事材料化学研究 通讯作者:钱 东(1967-),男,湖南泸溪人,中南大学化学化工学院教授,博士生导师,主要从事先进功能材料研究. 些研究表明,无论是高导电的碳纳米管还是导电性不高的全氟磺酸、纤维素等,在与导电聚合物形成复合 结构后,均能在不同程度上改善电极材料的循环性能.

氧化石墨是布朗斯特(Bronst)酸-石墨层间化合物(GICs)在强氧化剂作用下氧化并经水解而成的共 价键型石墨层间化合物^[12].近年来,石墨烯的发现及其潜在的重要应用价值,引起了世界范围内的研究热 情,而氧化石墨作为大规模合成石墨烯的战略起点,受到了广泛的重视.其中,将导电聚合物与氧化石墨复 合,形成特殊性质的"插层化合物"的研究也得以开展^[13-14].目前,对于聚吡咯/氧化石墨复合物的电化学电 容性能研究报道不多,由于聚吡咯/氧化石墨复合物还可进一步还原成导电性更强的聚吡咯/还原氧化石 墨复合物,因此对聚吡咯/氧化石墨复合物电化学电容性能的研究具有很强的吸引力.

笔者拟以改进的 Hummer 法^[12]制备氧化石墨,用原位化学聚合法合成聚吡咯/氧化石墨复合物,运用 CV 和 CP 法测试电化学性能,并以 XRD,FTIR,SEM 等分析材料的结构形貌,以期为聚吡咯复合物超级 电容器电极材料的发展提供实验依据.

1 实验部分

1.1 氧化石墨的制备

取一定量石墨粉(含碳量不低于 98%, - 200 目)与 80 mL98%浓硫酸混合, 边搅拌边加入 9 g KMnO₄,反应 30 min,然后于 35 ℃下恒温搅拌 2 h. 将反应物冷却至 0~3 ℃,搅拌下缓慢加入 100 mL 去 离子水,再加入适量 30%H₂O₂ 溶液,得到亮黄色悬浊液. 将产物抽滤,用 10%的 HCl 溶液洗涤后,于 60 ℃真空干燥 12 h.

1.2 聚吡咯的合成

取一定量 0.2 mol・L⁻¹的 HCl 溶液,加入适量 CTAB,超声分散 30 min,然后转移至冰水浴中,加入 0.5 mL Py,搅拌 4.5 h. 另取 20 mL FeCl₃ - HCl 混合液(含 FeCl₃ 2.8 g),滴加至上述溶液,控制温度在 0 ~3 ℃,继续搅拌 24 h. 所得产物经过滤,洗涤,于 60 ℃真空干燥 12 h.

1.3 聚吡咯/氧化石墨烯复合材料的制备

取 25 mL GO 溶液(浓度为 1.2 g・L⁻¹),调 pH 值至 1.5 左右,加入一定量 0.2 mol・L⁻¹ HCl 溶液 和 CTAB,超声分散 30 min. 边搅拌边加入 1.5 mL Py,于 0~4 ℃下反应 5 h. 另取 60 mL FeCl₃ – HCl 混 合液(含 FeCl₃ 8.4 g),滴加至上述溶液,0~4 ℃下继续反应 24 h. 将产物过滤,洗涤,60 ℃下真空干燥 12 h.

1.4 材料的表征

在 X 射线粉末衍射仪(RINT2000,日本 Rigaku)上进行样品的物相分析,测定条件为:管电压 40 kV, 管电流 20 mA,Cu 靶,扫描范围 5°~70°.FTIR 分析在傅立叶变换红外光谱分析仪(AVSTAR 360,美国 Micromeritics)上进行.SEM 分析在扫描电镜(S-3400,日本 Hitachi)上进行.

1.5 电化学测试

对活性物质:乙炔黑:PTFE(5%)(80:10:10,质量比),取一定量的活性物质和乙炔黑在玛瑙研钵 中混合后研细,加入适量乙醇溶液浸润,再按比例加入定量 PTFE,搅拌至浆状,涂覆于一定大小的干燥洁 净的不锈钢网上,使涂覆的面积为1 cm².将涂有活性物质的不锈钢网置于真空干燥箱中,于 60 ℃下干燥 12 h.取出,于 10 MPa 下压制成片.

以制备的电极片为工作电极,铂片作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极构成三电极体系,使用电化学工作站(CHI660C,上海辰华),以1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 为电解液,设置电压范围为一0.2~0.8 V,分别测试在扫速为 5,10,20,50 mV·s⁻¹ 时的循环伏安(CV)曲线、电流密度分别为 0.5,1,2,5 A·g⁻¹ 的循环 充放电(CP)曲线.比电容计算公式为:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta E},\tag{1}$$

其中 I 为 Δt (s)时间内的放电电流(A), m 为活性物质的干燥质量(g), ΔE (V)为 Δt 时间内的电压降.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安分析

循环伏安法是目前评价电极材料电化学电容性能的主要方法之一,理想的电化学电容电极材料,其循 环伏安曲线应呈现出"矩形"特征^[1].实验制备的聚吡咯和聚吡咯/氧化石墨复合物在1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中分别于扫描速率为5,10,20,50 mV·s⁻¹ 时的循环伏安测试结果如图1 所示.图 1a)显示,聚吡咯 在低扫速5 mV·s⁻¹ 时的循环伏安曲线为"梭形",随着扫速向 10,20,50 mV·s⁻¹ 逐渐增大,其循环伏安 曲线在面积增大的同时,形状也发生改变,曲线逐渐变陡,呈斜长形,且形状不一致,表明材料极化严重,材 料循环伏安曲线不稳定,电化学电容循环性能不佳.从图 1b)看到,聚吡咯/氧化石墨复合物在5 mV·s⁻¹ 时的循环伏安曲线呈"芒果"形,这是复合物中聚吡咯发生掺杂一脱掺杂的氧化还原反应所致,表明该复合 物在低扫速时有"赝电容"特点;但当扫速变为 10 mV·s⁻¹ 时,开始出现矩形特征;当扫速继续增大至 20, 50 mV·s⁻¹ 时,其矩形特征仍能得到保持,表明复合物的电化学电容循环性能较为稳定.此外,比较 2 图 曲线的面积,发现在相同扫速下,复合物的循环伏安曲线面积均较聚吡咯大,这预示复合物的比电容要高 于聚吡咯的.





2.2 循环充放电分析

聚吡咯/氧化石墨复合物在 0.5 A/g 时的循环充放电测试结果如图 2 所示. 根据(1)式计算,复合物的 单电极放电比电容为 358.93 F•g⁻¹.

实验考察了聚吡咯/氧化石墨复合物在电流密度分别为 1,2,5 A • g⁻¹ 时的放电情况,并将结果与在 相同条件下的聚吡咯的测试结果进行比较,2 种物质的放电曲线如图 3 所示.



图 3 中实线表示聚吡咯/氧化石墨复合物在不同电流密度下的放电曲线,虚线表示聚吡咯的放电曲线.从图 3 可明显看到,当电流密度分别为 1,2,5 A · g⁻¹ 时,复合物的放电时间均较相应电流密度下的聚 吡咯的长.根据(1)式计算,复合物在各个电流密度下的单电极比电容分别为 204.71,130.82,60.21 F · g⁻¹,而在相同条件下,聚吡咯的单电极比电容分别为 178.05,123.89,46.52 F · g⁻¹.这表明聚吡咯/氧化 石墨复合物在高倍率下的循环放电性能要比聚吡咯的好,亦即通过将聚吡咯与氧化石墨形成复合物,改善了聚吡咯的倍率性能.

2.3 结构形貌分析

2.3.1 FTIR 分析 为探索聚吡咯/氧化石墨复合物 结构对其性能的影响,对其进行了结构形貌分析.首 先对制备的聚吡咯、氧化石墨和聚吡咯/氧化石墨复 合物进行红外光谱分析,结果如图 4 所示.比较 3 种 物质 的 红 外 光 谱 曲 线,发 现 复 合 物 在 波 数 2 924,2 850,1 385 cm⁻¹ 处的吸收与氧化石墨的 相同或相近,而在 1 543,1 458,1 304~779 cm⁻¹ 处 的吸收与聚吡咯的相同或相近,表明复合物兼有氧 化石墨和聚吡咯的官能团;同时发现,原位于氧化石 墨波数为1 720 cm(C—O 的伸缩振动),1 625(sp² 杂化的 C—C 伸缩振动),1 075(环氧基的 C—O 伸缩振动),706 cm⁻¹ 处的吸收以及位于聚吡咯



679,621 cm⁻¹ 处的吸收在复合物中消失,且位于氧化石墨 1 380 cm⁻¹(O—H 的弯曲振动)处的吸收在 复合物中蓝移至 1 385 cm⁻¹ 处,而位于聚吡咯 1 548(吡咯环的对称伸缩振动峰),1 459(吡咯环不对称伸 缩振动峰),1 186,1 093,1 045(C—H 键的变形振动),791 cm⁻¹ 处的吸收分别在复合物中红移 至 1 543,1 458,1 173,1 092,1 041,779 cm⁻¹ 处,表明复合物具有与单一的氧化石墨和聚吡咯均不完全 相同的结构,同时也表明复合物中氧化石墨和聚吡咯分子之间存在某些相互作用.

发生红移说明聚吡咯与氧化石墨复合后,吡咯环的骨架振动发生了变化,亦即吡咯环上 π 电子的离域 性增强了,而 π 电子的离域性取决于聚吡咯分子链排列的规整性,π 电子离域性的增强意味着聚吡咯分子 链排列更规整.这种情况的发生,推测是由于聚吡咯分子链插入到氧化石墨的准二维空间层中,聚吡咯分 子链的交联缠绕得到了有效的限制,因此提高了其规整性,同时也间接说明复合物具有多层结构.



2.3.2 XRD分析 氧化石墨、聚吡咯及聚吡咯/氧化 石墨复合材料的 XRD测试结果如图 5 所示.图中 a 为石墨氧化物的 XRD 谱.石墨被氧化成氧化石墨 后,碳原子层间距离增大,此时,其 XRD 谱在 2θ= 10°~12°处出现一个较强的衍射峰,同时由于被氧化 后,石墨原有的规则晶型被破坏,因此位于 2θ=24° ~26°和 41°处的 002 面和 200 面的衍射峰强度减弱 甚至消失.从图中 a 可以看到,实验所制备的氧化石 墨在 2θ=10.38°处有 1 个尖锐的衍射峰,表明具有 氧化石墨的特征衍射峰;在 2θ=24.04°,39.96°处有 2 个小峰,其强度较弱,表明实验中氧化石墨的氧化 程度较高.

图中 b 为聚吡咯的 XRD 谱. 结果显示,聚吡咯在 2θ=26°处有 1 个"馒头峰",表明本实验所制备的聚 吡咯为无定形结构.

图中 c 为聚吡咯/氧化石墨复合物的 XRD 图谱.其形状与氧化石墨的差别较大而与聚吡咯的相似,但 在 2θ=26.36°,33.63°,51.67°处各出现 1 个较弱的尖峰,据此可推测其结构具有一定的规整性,这与红外 光谱的分析是一致的.

2.3.3 SEM 分析 聚吡咯及聚吡咯/氧化石墨复合物的 SEM 结果如图 6 所示.从图 6a)可清楚地看到,实验制备的聚吡咯的分子链交织缠绕堆积在一起,呈无序状态,但堆积不是很致密,存在大小不一的孔洞.而图 6b)则清晰地显示,实验制备的聚吡咯/氧化石墨复合物呈现层状结构,大块的氧化石墨层表面覆盖有

小块的氧化石墨层,而呈纤维状的聚吡咯纳米线夹在2块氧化石墨层间,这种结构有利于阻止聚吡咯分子链的交织缠绕,对聚吡咯的团聚起到分散作用,从而提高了其规整性和有序性.上述结果证实了之前在FTIR及 XRD分析中所作的推测;同时也表明,通过形成聚吡咯/氧化石墨复合物,电化学电容性能得以改善,是与聚吡咯分子链有序性的提高相关的.



a聚比咯的SEM照片



b聚比咯/氧化石墨复合物的SEM照片

图 6 聚吡咯及聚吡咯/氧化石墨复合物的 SEM 照片

3 结论

研究了聚吡咯/氧化石墨复合物作为电极材料的电化学电容性能.以改进的 Hummer 法制备氧化石墨,用原位化学聚合法合成聚吡咯/氧化石墨复合物,运用循环伏安、计时电位法研究材料的电化学性能,并以 XRD,FTIR,SEM 等分析手段研究材料的结构形貌.

(1) 原位化学聚合法合成的聚吡咯/氧化石墨复合物具有较好的电化学电容性能. 当电流密度为 0.5 A•g⁻¹ 时,该复合物在 1 mol•L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的单电极放电比电容可达 358.93 F•g⁻¹.

(2)将聚吡咯与氧化石墨形成复合物有利于改善聚吡咯的电化学电容性能.聚吡咯/氧化石墨复合物较 聚吡咯有更好的循环稳定性,当扫描速率分别为 10,20,50 mV • s⁻¹ 时,复合物电极的循环伏安曲线均呈现 出良好的矩形特征,并能保持一致性,而在相同扫描速率下,聚吡咯的循环伏安曲线一致性差,且极化严重;同 时,聚吡咯/氧化石墨复合物比聚吡咯有更好的高倍率放电特性,当电流密度分别为 1,2,5 A • g⁻¹ 时,复合物 在 1 mol • L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的单电极放电比电容分别达 204.71,130.82,60.21 F • g⁻¹,而在相同条件下,聚 吡咯的单电极放电比电容分别为 178.05,123.89,46.52 F • g⁻¹.

(3)聚吡咯/氧化石墨复合物比聚吡咯有更好的电化学电容性能与其结构有关.综合 FTIR,XRD, SEM 的分析结果,发现在实验条件下制备的聚吡咯为无定形结构,有序性不佳,且存在团聚现象;而聚吡 咯/氧化石墨复合物为聚吡咯插入氧化石墨层间形成的层状纤维态物质,这种结构有利于分散聚吡咯,并 在一定程度上增强了其有序性,因而表现出更好的电化学电容性能.

参考文献:

- [1] CONWAY E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications [M]. New York: Kluwer Academic Plenum Publisher, 1999:20 22.
- [2] GRAEME A SNOOK, PON KAOB, ADAM S BESTB. Conducting-Polymer-Based Supercapacitor Devices and Electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196:1 - 12.
- [3] KHOMENKO V, FRACKOWIAK E, BEGUIN F. Determination of the Specific Capacitance of Conducting Polymer/ Nanotubes Composite Electrodes Using Different Cell Configurations [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50 (12): 2 499-2 506.
- [4] KIM J,SHARMA A K,LEE Y. Synthesis of Polypyrrole And Carbon Nano-Fiber Composite for the Electrode of Electrochemical Capacitors [J]. Materials Letters, 2006, 60(13/14):1 697 - 1 701.
- [5] OLSSON H, NYSTROM G, STROMME M, et al. Cycling Stability and Self-Protective Properties of A Paper-Based Polypyrrole Energy Storage Device[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(8):869 - 871.

- [6] LI Li-xia, SONG Huai-he, ZHANG Qin-cang, et al. Effect of Compounding Process on the Structure and Electrochemical Properties of Ordered Mesoporous Carbon/Polyaniline Composites As Electrodes for Supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2009, 187(1): 268 - 274.
- [7] KIM B C,KWON J S,KO J M,et al. Preparation and Enhanced Stability of Flexible Supercapacitor Prepared From Nafion/Polyaniline Nanofiber [J]. Synthetic Metals, 2010, 160(1/2):94 - 98.
- [8] LANG Xue-mei, WAN Qun-yi, FENG Chun-hua, et al. The Role of Anthraquinone Sulfonate Dopants in Promoting Performance of Polypyrrole Composites as Pseudo-Capacitive Electrode Materials [J]. Synthetic Metals, 2010, 160(15 -16):1 800 - 1 804.
- [9] LIEW S Y, THIELEMANS W, WALSH D A. Electrochemical Capacitance of Nanocomposite Polypyrrole/Cellulose Films [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(41):17 926 - 17 933.
- [10] OLSSON H, NYSTROM G, STROMME M, et al. Cycling Stability and Self-Protective Properties of a Paper-Based Polypyrrole Energy Storage Device [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(8):869 - 871.
- [11] LIU An-ran, LI Chun, BAI Hua, et al. Electrochemical Deposition of Polypyrrole/Sulfonated Graphene Composite Films [J]. The Journal of Physical Chemistry C,2010,114(51):22 783 - 22 789.
- [12] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958,80(6):1 339.
- [13] HAN Y, LU Y. Preparation and Characterization of Graphite Oxide/Polypyrrole Composites [J]. Carbon, 2007, 45 (12):2 394 - 2 399.
- [14] HAN Yong-qin,LU Yun. Characterization and Electrical Properties of Conductive Polymer/Colloidal Graphite Oxide Nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(7-8):1 231-1 237.

Electrochemical Capacitive Property of Polypyrrole/Graphene Oxide Composites

JIANG Jian-bo^{1,2}, LUO Dong-ming², QIAN Dong²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineer, Jishou University, Jishou 416000, Hunan China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineer, Center South University, Changsha 410089, China)

Absract: The electrochemical capacitive property of Polypyrrole/Graphite Oxide (Ppy/GO) composites was studied. Firstly, graphite oxide was prepared by a improved Hummer's method, and the composites of Polypyrrole/Graphite Oxide was synthesized by in-situ chemical polymerizing method. Then using CV, CP method, the as-prepared composites' electrochemical capacitive property was measured, and using XRD, FTIR, SEM, its structure was characterized. The result shows that (1) the product presents a higher special capacitance, which is 358. 93 $\mathbf{F} \cdot \mathbf{g}^{-1}$ at 0.5 A $\cdot \mathbf{g}^{-1}$ in 1 mol $\cdot \mathbf{L}^{-1}$ H₂SO₄ solution; (2) the cyclic stability and rate charge-discharge property of the composites is better than those of Ppy, when the scanning rate is 10, 20, 50 mV $\cdot \mathbf{s}^{-1}$, the cyclic voltammograms of composites can keep consistently a good rectangle shape, and at a series of current density of 1,2,5 A $\cdot \mathbf{g}^{-1}$, the corresponding special capacitance of the composite is 204. 71,130. 82,60. 21 $\mathbf{F} \cdot \mathbf{g}^{-1}$, respective, which is higher than polyrrole's 178. 05,123. 89,46. 52 $\mathbf{F} \cdot \mathbf{g}^{-1}$ under the same series of current density. The result indicates that it can effectively improve polypyrrole's rate property by in situ chemically polymerizing polypyrrole and graphite oxide to form Ppy/GO composite.

Key words: polyprrole; graphite oxide; composite materials; electrochemical capacitance