

不同形貌聚吡咯的制备及其电化学性能研究

张远方,程 欢,原 喆,陈 锋,陈韶云*

(江汉大学 光电化学材料与器件教育部重点实验室,化学与环境工程学院,武汉 430056)

摘要:以吡咯为单体,用化学氧化法和电化学沉积法分别制备聚吡咯(PPy)纳米粒子和微球。实验表明,PPy-ED 微球的比电容要优于 PPy-CS 纳米粒子,并且 PPy 微球表现出理想的赝电容行为,可以进行快速可逆的法拉第反应,其原因在于 PPy 微球分子链规整,具有较大的共轭程度,从而表现出优异的电化学储能性。

关键词:聚吡咯;化学氧化;电化学沉积;比电容

引言

近年来,能源的日益消耗和环境污染逐渐成为人们关注的焦点,人们开始寻求绿色的可再生能源用于日常生活中。在众多的储能材料里,超级电容器(又称电化学容器)由于具有储能高、功率大、充放电速度快、循环寿命长、环境污染性小等优点,有望成为新一代的储能材料^[1~3]。目前用于超级电容器的材料主要是金属材料^[4]、碳材料^[5]及导电高分子材料^[6]。然而作为电容器用的金属多为重金属或过渡金属,对生态环境具有较大的影响;碳材料如碳纳米管、石墨烯等,尽管其制备的电容器具有很好的储能效果,但是由于其成本较高,难以进行大规模生产;而导电聚合物因其较好的光学性能、电学性能和机械性,同时与传统无机发光材料和金属储能材料相比,其体积小、柔性好等成为当今社会一个新兴的研究领域^[7~11]。聚吡咯(Polypyrrole, PPy)作为一种导电高分子材料,不仅具有良好的光、电、磁特性,同时还具有环境无害性、生物相容性强、防腐性较好、良好的空气稳定性、可逆的氧化还原性等特点。近年来,PPy 在电容器材料领域受到广泛的关注^[12~16],而 PPy 的制备方法也成为研究的重点之一。一般而言,聚吡咯的制备可分为两种:(1)化学氧化法:即在氧化剂的作用下,进行氧化反应生成共轭长链分子,同时完成掺杂过程^[17,18];(2)电化学沉积法:即在直流电场的作用下,通过电极电位给反应提供所需的能量,在电极表面沉积一层聚合物,从而得到共轭高分子膜^[19]。本文在前人的研究基础上,主要通过化学氧化法和电化学沉积法这两种方法来制备聚吡咯,研究不同的制备方法对聚吡咯形貌结构的影响,并对所制得的产物的热性能和电化学储能性能进行分析讨论。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

吡咯(Py)单体、过硫酸铵(APS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、无水乙醇、无水甲醇等均为分析纯试剂,购置于国药集团化学试剂有限公司提供的。电子扫描显微图片(SEM)采用 HITACHI SU8010 超高分辨冷场发射扫描电子显微镜(日本日立公司);红外光谱测试采用 TENSOR27FT-IR 红外光谱仪(德国 BRUKER 公司);热失重分析采用的 TG 209 F3(德国 Netzsch 公司);电化学性能测试采用 CHI660 电化学分析仪(上海振华仪器有限公司);荧光光谱采用 LS-55 荧光光谱仪(美国 PE 公司)。

1.2 不同形貌聚吡咯的制备

1.2.1 化学氧化法制备 PPy(Chemical Synthesis, i. e. PPy-CS) 将吡咯单体溶解于甲醇中,配制成

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.011.009

收稿:2015-09-09;修回:2016-10-11;

作者简介:张远方(1966—),女,硕士,高级实验师,研究方向为高分子材料的测试分析;

* 通讯联系人,陈韶云(1984—),女,博士,讲师,研究方向为光电功能高分子材料的制备及其应用。E-mail:cescsy@jhun.edu.cn.

1mol/L 的溶液。取 50mL 配制的吡咯甲醇溶液,加入氧化剂过硫酸铵(Py 与 APS 的摩尔比为 3:1),然后通入氮气,在常温下磁力搅拌反应 3h。反应完成后,将所得反应产物进行抽滤,分别用甲醇和水洗涤若干次,离心分离,真空干燥 12h,所得产物为黑色。

1.2.2 电化学沉积法制备 PPy(Electrochemical Deposition, i. e. PPy-ED) 常温下采用二电极体系制备 PPy,其中碳棒为对电极,导电玻璃(Indium Tin Oxide,ITO)为工作电极。电解液为 0.1mol/L 吡咯和 0.1mol/L 十二烷基苯磺酸钠的水溶液,采用恒电压法,在 5V 的电压下,电化学沉积 5min,在 ITO 上得到黑色的产物。分别用甲醇和水洗涤若干次,真空干燥 12h,得到所需产物。

1.3 电化学性能测试

采用三电极法测量 PPy-CS 纳米粒子和 PPy-ED 微球的电化学性能。其中饱和甘汞电极作为参比电极、铂片电极作为对电极,涂覆 PPy-CS 纳米粒子的泡沫镍(载重量约为:0.2mg)和电化学沉积 PPy-ED 微球的 ITO(载重量约为:0.7mg)作为工作电极。电压窗口范围为:−0.4V~0.8V。

2 结果与讨论

2.1 不同形貌 PPy 的微观形貌分析

图 1 是化学氧化法和电化学沉积法制备的聚吡咯 SEM 图。化学氧化法制备的 PPy 纳米颗粒的粒径在 150nm 左右,其微观形貌表现出一定的团聚现象,其原因在于 PPy 的合成采用溶液聚合法,在合成过程中未添加稳定剂,随着单体转化率的升高,聚合物链的增长速度逐渐加快,液滴之间会相互粘连,而造成团聚现象。电化学沉积法制备的 PPy 主要以均匀分散的微球为主,粒径在 10 μ m 左右,这是由于在表面活性剂的作用下,吡咯单体能均匀的分散悬浮在电解液中,能够形成独立的微反应器进行聚合反应。由图可知,化学氧化法制得的 PPy 呈纳米颗粒状,粒径小且易团聚,而电化学沉积法制得的 PPy 呈微球状,分散较为均一,不易团聚。

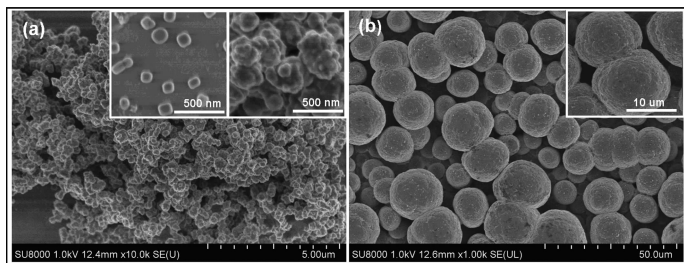


图 1 (a) PPy-CS 纳米粒子的 SEM 图,(b) PPy-ED 微球的 SEM 图

Figure 1 The SEM image of PPy-CS nanoparticles (a) and PPy-ED microspheres (b)

2.2 不同形貌 PPy 的红外光谱分析

图 2 为不同化学氧化法和电化学沉积法制备 PPy 的红外光谱图。从图中可知,两种不同形貌的 PPy 在 1400cm^{−1}~1590cm^{−1}的之间出现了聚吡咯的特征吸收峰,与文献报道结果相似^[20]。1526cm^{−1}是 C=C 的伸缩振动吸收峰,1286cm^{−1}处是 C—C 的伸缩振动吸收峰,1125cm^{−1}是 C—N 的伸缩振动吸收峰,2920cm^{−1}是 C—H 的弯曲振动吸收峰,1012, 1440cm^{−1}处的吸收峰主要为吡咯环的特征吸收峰。同时可以看出,PPy-CS 纳米粒子和 PPy-ED 微球的红外光谱略有不同,这主要是因为合成方法的不同,导致其结构形貌的发生了变化,从而表现出光谱性质的不同。

2.3 不同形貌 PPy 的热稳定分析

PPy-CS 纳米粒子和 PPy-ED 微球的 TG 曲线如图 3 所示。由图可知,化学氧化法和电化学沉积法制备的 PPy 的热失重曲线类似,都有两次明显的失重现象,当温度低于 100℃时,出现明显的失重,这主要来源于样品中水的蒸发;当温度超过 248℃时,PPy-CS 纳米粒子出现明显的失重,而 PPy-ED 微球发生

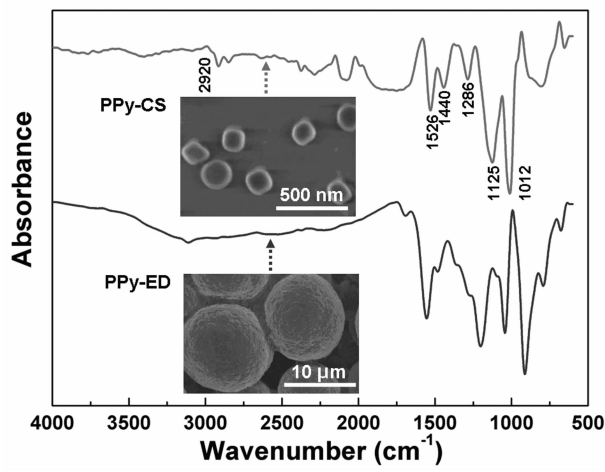


图 2 PPy-CS 纳米粒子和 PPy-ED 微球的红外光谱图

Figure 2 The infrared spectra of the PPy-CS nanoparticles and PPy-ED microspheres

明显失重的温度为 275℃，这主要是 PPy 降解造成的，二者分别在 450℃ 和 520℃ 达到稳定状态，表明聚吡咯已经降解完全。由分析结果可知，PPy-ED 微球的热稳定性要优于 PPy-CS 纳米粒子，这主要是形貌结构的不同所致。在化学氧化制备 PPy 时，在氧化剂过硫酸铵的氧化作用下 PPy 可能被过氧化，造成分子链的缺陷，降低了分子链的稳定性，而电化学沉积制备的 PPy 主要通过电子的转移来生长聚合物分子链，分子链逐步生长，不容易缺失，从而具有较高的热稳定性。

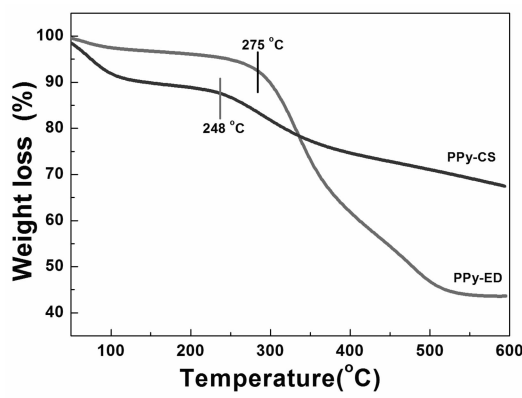


图 3 PPy-CS 纳米粒子和 PPy-ED 微球的热失重曲线(TG)

Figure 3 The TG curves of the PPy-CS nanoparticles and PPy-ED microspheres

2.4 不同形貌 PPy 的电化性能分析

PPy-CS 纳米粒子和 PPy-ED 微球在 10mV/s 扫描速度下的循环伏安曲线(Cyclic voltammetry, CV)如图 4 所示。由图可以得知，化学氧化法制备 PPy 的循环伏安曲线不是准矩形，存在一个氧化峰，说明测试时体系内有电反应，并产生非法拉第电流，存在法拉第准电容^[21]。而电化学沉积法制备的 PPy 微球，其循环伏安曲线呈现准矩形，这说明 PPy 微球表现出理想的赝电容行为，可以进行快速可逆的法拉第反应，具有优异的可逆性。同时在同一扫描速度下，PPy-ED 微球的 CV 曲线面积大于 PPy-CS 纳米粒子，根据公式^[22]：

$$SC = 2 \frac{Q}{m \times \Delta V \times S} \tag{1}$$

式中 SC 是比电容，Q 是 CV 曲线的积分面积，m 是活性物质的质量，ΔV 是电压窗口，S 是扫描速率，可计算出 PPy-ED 微球的比电容为 364F/g，PPy-CS 纳米粒子的比电容为 230F/g。说明电化学沉积法制

备 PPy 的比电容更高。

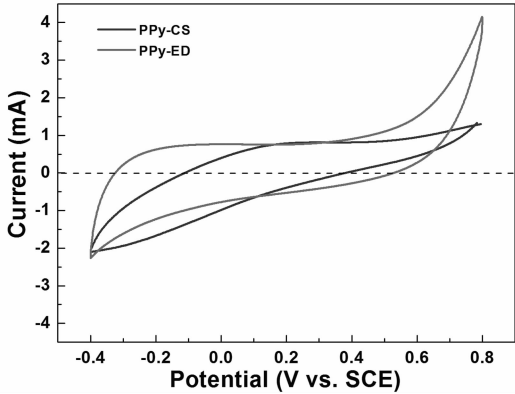


图 4 PPy-CS 纳米粒子和 PPy-ED 微球的循环伏安曲线(扫描速率为 10mV/s)

Figure 4 The cyclic voltammetry curves of the PPy-CS nanoparticles and PPy-ED microspheres (the scanning rate is 10mV/s)

图 5(a)和 5(b)是 PPy-CS 纳米粒子和 PPy-ED 微球在不同扫描速率下的循环伏安曲线,将其转换成比电容和扫描速率的关系如图 5c 所示。当扫描速率从 10mV/s 增大到 100mV/s 时 PPy-CS 纳米粒子和 PPy-ED 微球的比电容都有了明显的下降,这是因为在氧化还原过程中,质子交换是在电极内部的电解液中进行,而且质子的交换过程又很慢,大的扫描速率会导致氧化还原过程中电极内部电解液的质子耗损,这一过程使离子电阻系数增加,测量体系比电容降低,同时也表明低扫描速率更有利于比电容值的测量^[23]。

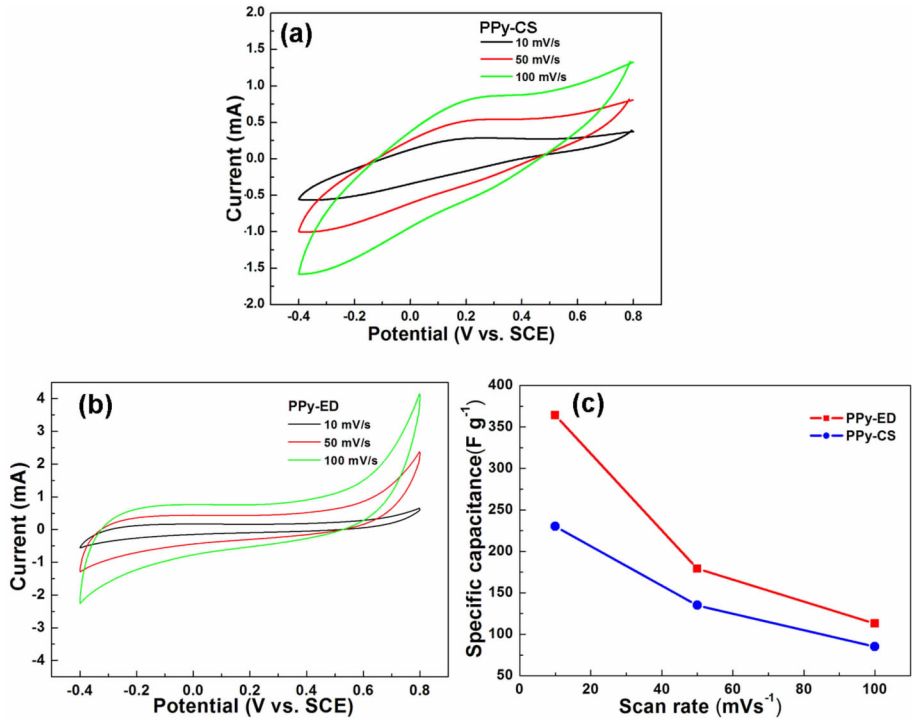


图 5 (a)和(b)分别是 PPy-CS 纳米粒子和 PPy-ED 微球在不同扫描速率下的循环伏安曲线, (c) 比电容和扫描速率的关系依赖图。

Figure 5 (a) and (b) The cyclic voltammetry curves of the PPy-CS nanoparticles and PPy-ED microspheres at different scanning rate. (c) The specific capacitance depends on the scanning rate.

为了研究工作电压对 PPy 电化学性能的影响,图 6 是在工作电压为 5V、6V、7V 下制备 PPy 的循环伏安曲线(扫描速率为 10mV/s)。由图可知,随着工作电压的增加,PPy 循环伏安曲线的面积逐渐减小,说明比电容随工作电压的增加而减小,通过公式(1)可计算出在不同工作电压下制备 PPy 的比电容,如图 6 中的插图所示,PPy-ED 微球的比电容分别 364F/g、342F/g、324F/g。导致这种现象的原因是由于电压的增大,使得整个电化学聚合反应加速,聚吡咯长链还来不及进行排列就被固定,使得聚吡咯链段结构不够规整,宏观性能上表现为电化学性能的下降。因此,低的工作电压有利于制备出比电容高的 PPy。

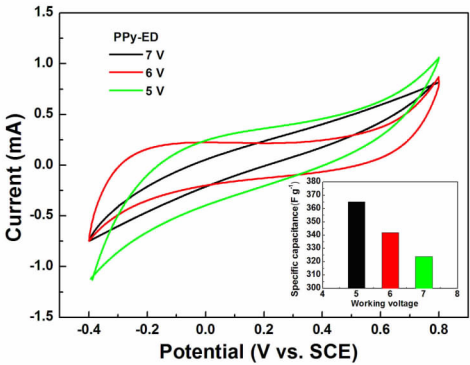


图 6 不同工作电压下制备 PPy-ED 微球的循环伏安曲线,插图为比电容和工作电压的关系图。

Figure 6 The cyclic voltammety curves of the PPy-CS microspheres at working voltage, the inset is the specific capacitance depends on working voltage.

2.5 不同形貌 PPy 的荧光光谱分析

由上述研究结果可知,电化学沉积法制备的 PPy 微球的电化学性能要由于化学氧化法制备的 PPy 纳米粒子,其原因在于 PPy 微球中分子链的规整性要优于纳米粒子,这是因为在化学氧化过程过氧化会造成 PPy 分子链的缺陷。为了进一步证实这一结论,图 7 将两种 PPy 分散到乙醇中,在激发波长为 222nm 下,测得的荧光发射光谱图。为了更好的比较,将荧光光谱归一化处理,由图可知,PPy 纳米粒子的荧光发射光谱在 310nm 处,而 PPy 微球的荧光发射光谱在 340nm 处,相比于 PPy 纳米粒子其发射波长红移了 30nm,这说明 PPy 微球中分子链的共轭程度要远大于 PPy 纳米粒子。由前人的研究可知,共轭程度越大,体系的电导性越好,在电化学测试的过程中,质子能够容易传导,这一过程会使离子电阻系数减小,从而使整个测量体系比电容增加^[24,25]。

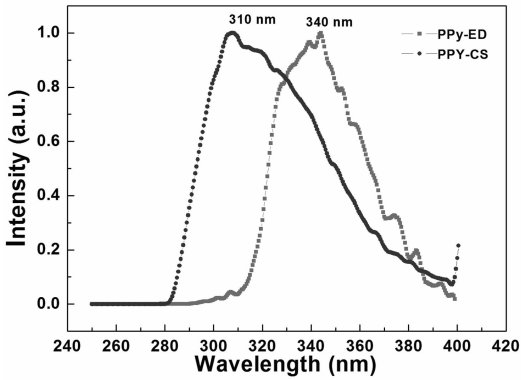


图 7 PPy-CS 纳米粒子和 PPy-ED 微球分散到乙醇中的荧光光谱图

Figure 7 The fluorescence spectra of the PPy-CS nanoparticles and PPy-ED microspheres

3 结 论

用化学氧化法和电化学沉积法成功制备了 PPy 纳米粒子和微球。热失重曲线表明,PPy-ED 微球的热稳定要优于 PPy-CS 纳米粒子;电化学测试表明,PPy-ED 微球的比电容要优于 PPy-CS 纳米粒子,且其循环伏安曲线呈现准矩形,这说明 PPy 微球表现出理想的赝电容行为,可以进行快速可逆的法拉第反应。其原因在于化学氧化法制备的 PPy 会造成分子链的缺陷,而通过电化学沉积制备的 PPy,其分子链较为规整,具有较大的共轭程度,表现出优异的电化性能,荧光光谱证实了这一结论。

参考文献:

- [1] Kim T, Jung G, Yoo S, Suh K S, Ruoff R S. ACS Nano, 2013, 7, 6899~6905.
- [2] Zhang L L, Zhao X S. Chem Soc Rev, 2009, 38, 2520~2531.
- [3] Snook G A, Kao P, Best A S. J Power Sources, 2011, 196, 1~12.
- [4] Wei T Y, Chen C H, Chien H C, Lu S Y, Hu C C. Adv Mater, 2010, 22, 347~351.
- [5] Zhu Y, Murali S, Stoller M D, Ganesh K J, Cai W, Ferreira P J, Su D. Science, 2011, 332, 1537~1541.
- [6] Snook G A, Kao P, Best A S. J Power Sources, 2011, 196, 1~12.
- [7] Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K T, Lota K, Beguin F. J Power Sources, 2006, 153, 413~418.
- [8] Peng C, Zhang S, Jewell D, Chen G Z. Prog Nat Sci, 2008, 18, 777~788.
- [9] Zhang J, Zhao X S. J Phys Chem C, 2012, 116, 5420~5426.
- [10] Li X G, Wei F, Huang M R, Xie Y B. J Phys Chem B, 2007, 111, 5829~5836.
- [11] Wang L X, Li X G, Yang Y L. React Func Polym, 2001, 47, 125~139.
- [12] Zhang H, Wang J, Shan Q, Wang Z, Wang S. Electrochimica Acta, 2013, 90, 535~541.
- [13] Biswas S, Drzal L T. Chem. Mater., 2010, 22, 5667~5671.
- [14] Xiao Q, Zhou X. Electrochimica Acta, 2003, 48, 575~580.
- [15] Li X G, Li A, Huang M R, Liao Y, Lu Y G. J Phys Chem C, 2010, 114, 19244~19255.
- [16] Li X G, Hou Z Z, Huang M R, Moloney M G. J Phys Chem C, 2009, 113, 21586~21595.
- [17] Wanekaya A K, Lei Y, Bekyarova E, Chen W, Haddon R, Mulchandani A, Myung N V. Electroanal, 2006, 18, 1047~1054.
- [18] Han G, Yuan J, Shi G, Wei F. Thin Solid Films, 2005, 474, 64~69.
- [19] Cui X, Hetke J F, Wiler J A, Anderson D J, Martin D C. Sensors Actuators A: Phys, 2001, 93, 8~18.
- [20] Asavapiriyant S, Chandler G K, Gunawardena G A, Pletcher D. J Electroanal Chem Int Electrochem, 1984, 177, 229~244.
- [21] 陈竞芬, 李宝铭, 涂兆, 王攀, 郑玉婴. 半导体光电, 2012, 33, 834~837.
- [22] Xu D, Xu Q, Wang K, Chen J, Chen Z. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 6, 200~209.
- [23] 冉奋, 党国静, 孔令斌, 罗永春, 康龙. 电子元件与材料, 2009, 28, 13~15.
- [24] Bredas J L, Silbey R, Boudreaux D S, Chance R R. J Am Chem Soc, 1983, 105, 6555~6559.
- [25] Lu W, Fadeev A G, Qi B, Smela E, Mattes B R, Ding J, MacFarlane D R. Science, 2002, 297, 983~987.

Preparation and Electrochemistry Properties of Polypyrrole with Different Morphologies

ZHANG Yuan-fang, CHENG Huan, YUAN Zhe, CHEN Feng, CHEN Shao-yun*

(Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices, Ministry of Education, School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

Abstract: Polypyrrole (PPy) with different morphologies were prepared by chemical oxidation and electrochemical deposition. The experimental results showed that specific capacitance (SC) of the PPy microspheres was better than PPy nanoparticles, and exhibited typical pseudocapacitance behavior, which can quickly proceed the reversible Faraday response in redox reaction. The reason was attributed to the order molecular chains present in the PPy microspheres, which was in favor of forming the larger conjugated system in the PPy microspheres, and showed excellent property in electrochemical energy storage.

Key words: Polypyrrole; Chemical oxidation; Electrochemical deposition; Specific capacitance