

二氧化锰为氧化剂制备多孔石墨烯@聚苯胺 超级电容器材料的研究

刘志森*, 张志远, 徐鑫

(广东高校石油化工污染控制与资源化利用工程技术开发中心, 广东省石油化工资源
清洁利用工程技术研究中心, 广东石油化工学院, 广东茂名 525000)

摘要:以聚苯乙烯微球为模板制备蜂窝状多孔石墨烯为载体, 分别以过硫酸铵和 β - MnO_2 为氧化剂, 采用化学原位聚合的方法制备合成多孔石墨烯/聚苯胺超级电容器材料。并利用X射线衍射(XRD)、比表面积分析仪(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和电化学工作站等对其微观形态、结构组成和电化学性质进行检测分析。结果表明:制备的载体材料具有蜂窝状结构, 且以 β - MnO_2 为氧化剂的电容器材料具有良好的电化学性能。

关键词:超级电容器; 多孔石墨烯; 聚苯胺; β - MnO_2 ; 电化学性能

中图分类号:TQ31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)07-0117-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.027

Preparation of porous graphene@PANI supercapacitor materials by MnO_2

LIU Zhi-sen*, ZHANG Zhi-yuan, XU Xin

(The Technology Research Center for Petrochemical Resource Cleaner Utilization of Guangdong Province,
Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: Firstly, porous honeycomb graphene is prepared by using polystyrene microspheres as template. Then the porous graphene/PANI supercapacitor materials are synthesized by *in-situ* polymerization in the dispersion system of porous honeycomb graphene and using ammonium persulfate and β - MnO_2 respectively as oxidant. The micromorphology structure, composition and electrochemical performance of the materials are characterized by X-ray diffraction spectroscopy (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and electrochemical workstation. The results show that the prepared carrier material has a honeycomb structure and the porous graphene/PANI materials using β - MnO_2 as oxidant have better electrochemical properties.

Key words: supercapacitor; porous graphene; polyaniline; β - MnO_2 ; electrochemical performance

超级电容器也被称为双电层电容器, 其拥有较长的循环寿命以及高容量储能等性能, 由于其储能量大、可多次充放电以及绿色环保等优点而得到科研工作者的广泛关注^[1]。导电聚合物同碳材料、金属氧化物一起成为当今超级电容器的主要电极材料。而在众多导电聚合物中, 聚苯胺具有合成简便、原料易得以及成本低廉等优点, 并且还具有掺杂度高、比电容量高以及稳定性优良等特点^[2]。然而, 在长时间的充放电过程当中, 单一聚苯胺材料会发生溶胀和收缩, 影响其电化学稳定性, 限制了其进一步应用^[3]。因而, 往往加入其他材料与聚苯胺进行掺杂, 从而获得更好电化学性能的超级电容器材料^[4]。多孔石墨烯不仅保留了石墨烯的优异性能, 而且还具有较大的比表面积, 为电子/离子、气体/液体的传输和储存提供更大的空间, 并成为掺杂的理想材料^[5]。

笔者以聚苯乙烯微球为模板制备的蜂窝状多孔石墨材料为载体, β - MnO_2 为氧化剂, 采用化学氧化聚合法制备合成多孔石墨烯/聚苯胺电容器材料, 并对其形貌、组成以及电化学性能进行了表征分析, 并与传统氧化剂过硫酸铵制备的聚苯胺复合材料进行比较, 结果表明, 以 β - MnO_2 为氧化剂的电极材料具有更好的电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂材料

聚苯乙烯微球水分散液(直径为3 μm , 质量分数为20%), 苏州智微纳米科技有限公司生产; 苯胺(分析纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产, 使用前经2次减压蒸馏处理并放入冰箱避光冷藏; 醋酸锰、高锰酸钾(分析纯), 广州市东红化工厂生产; 过硫酸铵(分析纯), 国药集团化学试剂有限

收稿日期:2017-01-09

基金项目:茂名市科技计划(20160022);广东省石油化工资源清洁利用工程技术研究中心开放基金资助项目(201516B04);广东省橡塑材料制备与加工工程技术研究中心(2015B090903083)

作者简介:刘志森(1984-), 硕士研究生, 实验师, 主要从事聚苯胺研发与应用, 通信联系人, lzs_415@163.com。

公司生产。

1.2 蜂窝状多孔石墨烯的制备

以进口鳞片石墨为原料,利用改进的 Hummers 法合成氧化石墨烯分散液^[6],其质量浓度为 8 mg/mL。采用模板法制备蜂窝状三维多孔石墨烯^[5]:取 10 mL 氧化石墨烯分散液,加蒸馏水稀释至 50 mL,超声分散均匀,在搅拌的过程中缓慢滴加聚苯乙烯微球水分散液 1.2 g,继续搅拌 0.5 h 后,经冷冻干燥得氧化石墨烯和聚苯乙烯微球混合物,然后在氮气条件下经管式炉于 600℃ 烧 1 h,得蜂窝状多孔石墨烯材料(3D-rGO)。

1.3 β -MnO₂ 的制备

采用水热法制备 β -MnO₂^[7],称取 0.735 g 的醋酸锰和 0.316 g 高锰酸钾,溶解到 25 mL 的蒸馏水和 15 mL 的浓硝酸中,室温搅拌 0.5 h 后,倒入 50 mL 水热反应釜中,然后在 120℃ 下保持 12 h。冷却至室温后,先抽滤,并用蒸馏水清洗 3 次,然后 60℃ 真空干燥得 β -MnO₂。

1.4 多孔石墨烯/聚苯胺电容器材料的制备

将 3D-rGO(60 mg)加入到 60 mL 1 mol/L 的盐酸中,超声搅拌均匀后加入苯胺(1.12 g,12 mmol),搅拌 0.5 h 后,于冰水浴下缓慢滴加过硫酸铵的盐酸溶液(称取 2.74 g,12 mmol 的过硫酸铵溶于 100 mL 1 mol/L 盐酸中)。室温下搅拌过夜,反应液先抽滤,所得滤饼先后用蒸馏水、无水乙醇反复冲洗,除去苯胺和低聚物,将所得滤饼于 60℃ 真空干燥 12 h。样品记为 PANI-A。不加 3D-rGO,用过硫酸铵氧化合成出纯聚苯胺(PANI)作为对比样品。

在相同操作条件下,用 β -MnO₂(将 1.04 g 12 mmol β -MnO₂ 超声分散于 80 mL 蒸馏水中)代替过硫酸铵的盐酸溶液作氧化剂,得到产品标记为 PANI-B。

1.5 样品的性能及表征

利用 XPert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD,荷兰帕纳科生产)对材料进行结构组成分析,Cu-K α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$;用 ASAP2020 HD88 比表面积与孔径分析仪(美国麦克公司生产)分析材料的比表面积;用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔公司生产)并通过 KBr 压片法测定样品的红外光谱;用 JSM-7500F 扫描电镜观察材料的微观形貌。由 CHI660E 电化学工作站(上海产)测定材料的电化学性能。

测试的体系为三电极系统:参比电极为可逆氢电极,辅助电极为 1 cm \times 1 cm 铂片,工作电极为玻碳

电极,电解液为 1 mol/L H₂SO₄ 溶液。称取复合材料 10 mg,超声分散于 100 μ L 粘结剂(0.05% Nafion 溶液,杜邦)和 900 μ L 乙醇中,取 10 μ L(0.1 mg)滴在玻碳电极上,用红外灯照射烘干,制成工作电极。

2 结果与讨论

2.1 复合物的 XRD 分析

复合材料和 β -MnO₂ 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1(a)可以看出,3D-rGO 在 26.3° 附近出现 1 个较宽的石墨烯特征衍射峰,表明所制得的石墨烯片层之间是无规则搭接的^[7]。在 PANI、PANI-A 和 PANI-B 复合材料的 XRD 分析图中,均出现 3 个较宽的聚苯胺特征衍射峰,与文献报道的吻合,且主要以无定型态形式存在^[8],在 2θ 为 20.3° 和 25.4° 有 2 个强峰,这是所产生的周期平行的聚合物链基团和周期性的垂直于聚合物链基团^[9]。对 PANI-A 和 PANI-B 复合材料的衍射峰不明显,主要是因为多孔石墨烯掺杂质量分数较低。由图 1(b)可以看出, β -MnO₂ 的 XRD 图与标准卡 JCDs:24-0735 一致,在 2θ 为 28.7、37.3、56.7° 和 72.4° 等处出现 β -MnO₂ 的特征衍射峰。

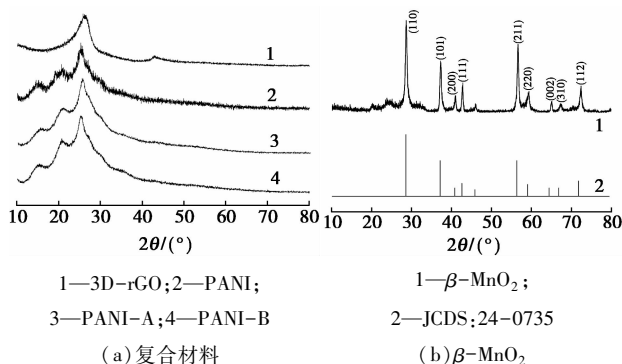
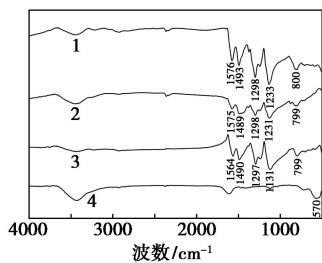


图 1 复合材料和 β -MnO₂ 的 XRD 谱图

2.2 复合材料的红外分析

PANI、PANI-A、PANI-B 和 β -MnO₂ 的红外分析图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,PANI-A 和 PANI-B 与 PANI 的红外图相似,表明 2 种不同的氧化剂对于聚苯胺复合材料的分子组成结构没有产生影响。其中在 1575 cm⁻¹ 和 1490 cm⁻¹ 附近的吸收峰为苯环以及醌环的 C=C 键的伸缩振动峰;醌环以及苯环中 C—N 的伸缩振动峰在 1298 cm⁻¹ 附近;1231 cm⁻¹ 的吸收峰对应的是聚苯胺链中—N=Q=N—特征吸收峰;799 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于苯环上的 C—H 面外弯曲振动峰^[10-11]。从 β -MnO₂ 的红外分析图上可以看出,570 cm⁻¹ 的强峰是 β -MnO₂

的特征吸收峰,对应锰氧化物中 Mn—O 键伸缩振动峰。



1— β - MnO_2 ; 2—PANI; 3—PANI-A; 4—PANI-B

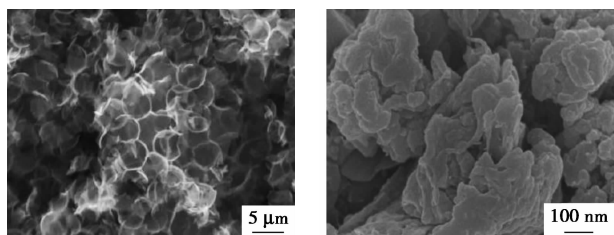
图2 样品的 FT-IR 谱

2.3 复合物的比表面积与形貌分析

复合材料的比表面积如表 1 所示。由表 1 可以看出,在掺杂载体材料 3D-rGO 后,使得 PANI-A 和 PANI-B 复合材料具有大量的孔隙结构和比表面积,这种结构有利于电解质离子的进入,电阻得到降低,聚苯胺和石墨烯的协同效应获得提高,进而提升了复合材料的导电性能。3D-rGO、PANI-A 和 PANI-B 的扫描电镜图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,3D-rGO 主要呈现蜂窝状结构,直径在 3 μm 左右,该材料本身具有大量的孔隙结构,有助于均匀地掺杂到聚苯胺复合材料中,得到的聚苯胺复合材料也具有高的比表面积和空隙结构。

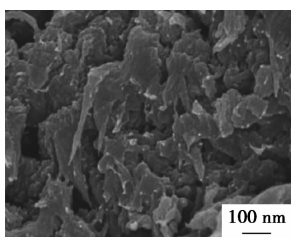
表 1 复合材料的比表面积分析

样品名称	3D-rGO	PANI	PANI-A	PANI-B
BET/($m^2 \cdot g^{-1}$)	68.1	34.5	119.2	135.8



(a) 3D-rGO

(b) PANI-A



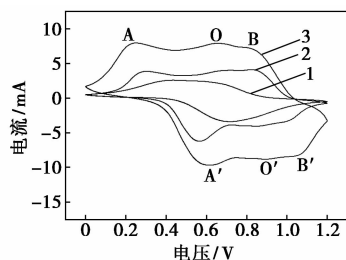
(c) PANI-B

图3 复合材料的 SEM 照片

2.4 复合材料的循环伏安性能研究

PANI-A、PANI-B 和 PANI 的循环伏安曲线如

图 4 所示,其中扫描电压范围是 0~1.2 V,扫描速度为 200 mV/s。由图 4 可以看出,PANI-A 和 PANI-B 的循环伏安曲线均具有 3 对可逆的氧化还原峰,两边的氧化还原峰(A 和 A'、B 和 B')是由于聚苯胺还原态与半氧化态之间的相互转化引起的,而中间的 1 对峰(O 和 O')是还原态和半氧化态之间转化的中间过渡态^[12]。另外,响应电流与材料的电化学活性相关,响应电流越大,对应的电化学活性更强,而图中 PANI-B 的响应电流最大,由此可知,PANI-B 具有比 PANI 和 PANI-A 更好的电化学活性。



1—PANI; 2—PANI-A; 3—PANI-B

图4 聚苯胺复合材料的循环伏安曲线图

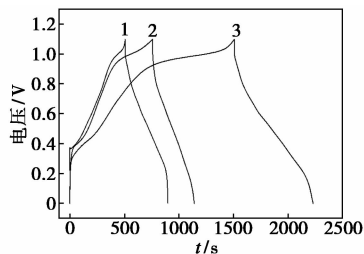
2.5 复合材料的充放电性能研究

不同电极材料在电流密度为 0.5 A/g 时的充放电曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出,各曲线为近似的等腰三角形,说明该电极材料具有良好的可逆性以及较好的充放电效率。其中比电容计算式为:

$$C_s = I\Delta t/m\Delta V \quad (1)$$

式中: C_s 为材料的比电容, F/g; I 为放电电流, A; Δt 为放电时间, s; ΔV 为放电电压降, V; m 为复合材料的质量, g。

根据式(1)计算出在 0.5 A/g 电流密度下 PANI-B 的比电容为 341 F/g,比 PANI 的比电容 176 F/g 提高了近 1 倍,比 PANI-A 的比电容(208 F/g)高出 63.9%。电极材料电容的提高与负载材料的掺杂和氧化剂的使用有直接关系。以多孔蜂窝状石墨烯材料为载体,合成出的复合材料具有更大的比表面积和更多的孔隙结构,有助于电解质离子在电极材料

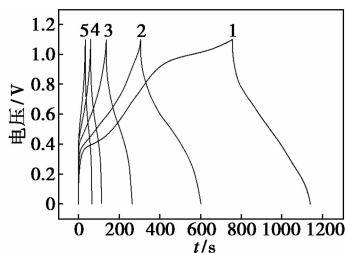


1—PANI; 2—PANI-A; 3—PANI-B

图5 聚苯胺电极材料的充放电曲线

内的自由扩散,增加了聚苯胺和石墨烯材料之间的协同效应,因此提高了复合材料的电化学性能。此外,在聚苯胺复合材料的合成过程中,由于使用 β - MnO_2 氧化剂,其本身具有特殊的晶体结构和更温和的氧化性能,更有利于提高电化学性能。

在 1~8 A/g 的电流密度下复合材料 PANI-B 的充放电曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出, PANI-B 的比电容量随着电流密度的增加而呈下降的趋势。在电流密度为 8 A/g 时, PANI-B 的比电容量为 237.1 F/g, 电容保持率为 69.5%, 表现出良好的电化学功率特性和循环性。

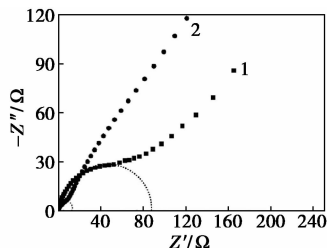


1—1 A/g; 2—2 A/g; 3—4 A/g; 4—6 A/g; 5—8 A/g

图 6 PANI-B 在不同电流密度下的充放电曲线

2.6 电极材料的交流阻抗分析

在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中, 频率为 100 kHz 至 0.1 Hz, 振幅为 5 mV 时, 电极材料 PANI-A 和 PANI-B 的交流阻抗图如图 7 所示。电极材料的交流阻抗谱图分为高频区的圆弧部分以及低频区的直线部分。对于该复合电极材料, 电容一方面来自石墨烯表面的双层电容, 另一方面来自聚苯胺本身的法拉第准电容^[13]。从图 7 中可以看出, 2 种聚苯胺复合材料在高频区呈现圆弧状, 而且 PANI-B 的圆弧半径明显比 PANI-A 要小得多, 表明 PANI-B 的反应电阻最小。在低频区, PANI-B 的直线更接近于实轴, 说明 PANI-B 有更好的电荷传输行为。通过电极材料的交流阻抗分析结果可以看出, PANI-B 比 PANI-A 具有更好的电化学活性, 这与循环伏安和恒流充放电的测试结果相一致。



1—PANI-A; 2—PANI-B

图 7 PANI-A 和 PANI-B 的交流阻抗图

3 结论

用聚苯乙烯微球为模板制备了具有蜂窝状三维多孔的石墨烯材料, 并以该材料为载体, β - MnO_2 为氧化剂, 采用原位聚合法合成了多孔石墨烯/聚苯胺复合材料 PANI-B。该电极材料在 0.5 A/g 时的比电容量为 341 F/g, 比 PANI-A 的高出 63.9%, 且电容保持率为 69.5%, 表现出良好的电化学功率特性。

参考文献

- [1] 常靖, 岳红彦, 张虹, 等. 三维石墨烯材料的制备及在超级电容器中的应用现状[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 9-11.
- [2] Jayesh C, Kamal K K. Polypyrrole-decorated 2D carbon nanosheet electrodes for supercapacitors with high areal capacitance [J]. RSC Advances, 2016, 6(66): 60454-60466.
- [3] Wu Q H, Chen M, Wang S S, *et al.* Preparation of sandwich-like ternary hierarchical nanosheets manganese dioxide/polyaniline/reduced graphene oxide as electrode material for supercapacitor [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 29-38.
- [4] Patil D S, Pawar S A, Kim J H, *et al.* Facile preparation and enhanced capacitance of the Ag-PEDOT: PSS/polyaniline nanofiber network for supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2016, 213: 680-690.
- [5] Liu X W, Wu Y, Yang Z Z, *et al.* Nitrogen-doped 3D macroporous graphene frameworks as anode for high performance lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 799-805.
- [6] Daniela C M, Dmitry V K, Jacob M B, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide [J]. Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [7] 刘志森, 李泽胜, 张志远, 等. 不同氧化剂制备石墨烯-聚苯胺超级电容器材料[J]. 功能高分子学报, 2015, 28(4): 423-428.
- [8] Venkata S R C, Rudolph H, Bobba R, *et al.* Synthesis and characterization of PANI nanostructures for supercapacitors and photoluminescence [J]. Iranian Polymer Journal, 2012, 21(7): 457-462.
- [9] Wen Z Q, Li M, Li F, *et al.* Morphology-controlled MnO_2 -graphene oxide-diatomaceous earth 3-dimensional (3D) composites for high-performance supercapacitors [J]. Dalton Transactions, 2016, 45(3): 936-942.
- [10] Yang C M, Chen C Y. Synthesis, characterisation and properties of polyanilines containing transition metal ions [J]. Synthetic Metals, 2005, 153(1/2/3): 133-136.
- [11] Huang M, Li F, Dong F, *et al.* MnO_2 -based nanostructures for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(43): 21380-21423.
- [12] Gao Z, Yang W L, Wang J, *et al.* A new partially reduced graphene oxide nanosheet/polyaniline nanowafers hybrid as supercapacitor electrode material [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(1): 568-575.
- [13] Li Z S, Liu Z S, Li B L, *et al.* Large area synthesis of well-dispersed β - MnO_2 nanorods and their electrochemical supercapacitive performances [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 65(5): 544-551. ■