

过渡金属掺杂改性聚苯胺的制备及其 电化学性能研究

刘 竞 周 彪 蔡沁钰 郑 宸 姚伯龙* 王利魁

(江南大学化学与材料工程学院,无锡 214122)

摘 要 以十二烷基苯磺酸钠(MSDS)为乳化剂,过渡金属氧化物为稳定剂,甲苯为软模板,过硫酸铵为氧化剂,浓盐酸为掺杂剂,采用 Pickering 乳液法制备了掺杂态聚苯胺颗粒。通过在氧化聚合过程中添加 Fe_3O_4 、 FeCo_2O_4 、 MnCo_2O_4 和 ZnCo_2O_4 作为过渡金属氧化物,分别合成了一系列过渡金属掺杂的聚苯胺颗粒。利用 XRD、SEM 和 FT-IR 对样品的结构及形貌进行了表征,采用三电极体系测试了一系列聚苯胺的比电容量、充放电性能和阻抗。结果表明,Pickering 乳液中添加过渡金属氧化物有利于增大聚苯胺的比电容,减小其阻抗,其中 ZnCo_2O_4 对聚苯胺电化学性能的提升效果最显著。在恒流充放电测试下,添加 Fe_3O_4 、 FeCo_2O_4 、 MnCo_2O_4 和 ZnCo_2O_4 制备的聚苯胺比电容比纯聚苯胺分别提高了 1.54%、57.95%、52.25% 和 61.76%。在交流阻抗测试中,掺杂过渡金属离子的聚苯胺比不掺杂的阻抗小。

关键词 聚苯胺,过渡金属,Pickering 乳液法,比电容,阻抗

中图分类号 TQ63

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0073-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.017

Study on preparation of transition metal doped PAN and their electrochemical performance

Liu Jing Zhou Biao Cai Qinyu Zheng Chen Yao Bolong Wang Likui

(School of Chemical and Materials Engineering,Jiangnan University,Wuxi 214122)

Abstract Using sodium dodecylbenzene sulfonate as emulsifier,transition metal oxide as stabilizer,toluene as soft template,ammonium persulfate as oxidant,and concentrated hydrochloric acid as dopant,doped state polyaniline (PAN) particles were prepared by Pickering emulsion method. Using Fe_3O_4 , FeCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , and ZnCo_2O_4 as transition metal oxides, a series of PAN were synthesized. The structure and morphology of the samples were characterized by XRD,SEM,and FT-IR,and a three-electrode system was used to test the specific capacitance,charge-discharge performance and impedance of PAN.Results shown that the addition of transition metal oxides in Pickering emulsions was beneficial to increase the specific capacitance of PAN,and reduced its impedance.Among them, ZnCo_2O_4 had the most significant effect on improving the electrochemical performance of PAN.In the constant current charge and discharge test,the specific capacitance of PAN prepared with Fe_3O_4 , FeCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , and ZnCo_2O_4 increased by 1.54%,57.95%,52.25% and 61.76% respectively,compared with those without addition.In the AC impedance test,the PAN doped with transition metal ions had a lower impedance than the undoped PAN.

Key words polyaniline,transition metal,Pickering emulsion method,specific capacitance,impedance

超级电容器是一种新型储能装置^[1-2],在 20 世纪七八十年代发展起来,循环寿命较长,在循环充放电 50 万~100 万次后,比电容和阻抗仅降低 10%~20%,工作温限宽达-40~80℃,免维护并且绿色环保。

超级电容器可广泛应用于消费电子、后备电源、可再生能源发电系统、轨道交通、军事装备和航空航天等领域,其优越的性能及广阔的应用前景备受关注^[3-5]。

收稿日期:2020-02-02;修回日期:2021-03-04

作者简介:刘竞(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为 MXene、聚苯胺及其复合材料。

通讯作者:姚伯龙(1965-),男,教授,主要从事纳米功能涂料,超级电容器及合成树脂的研究,E-mail:1804667119@qq.com。

近几年用导电聚合物作为超级电容器的电极材料发展较快^[6],常见的导电聚合物材料有聚吡咯、聚苯硫醚、聚酞菁、聚苯胺和聚噻吩等。而聚苯胺由于掺杂现象独特,电化学可逆性良好,原料容易获得,以及合成方法简单等,成为国际上导电高分子领域的热点研究方向^[7-9]。聚苯胺的电化学行为主要取决于本身的结构特点。一般导电高分子的掺杂机制是在氧化剂作用下产生阳离子空位^[10-12],而聚苯胺是由掺杂的质子酸分解产生 H^+ 和对阴离子进入主链,接着与胺和亚胺基团中 N 原子结合形成极子和双极子,然后离域到整个分子链的聚酞亚胺(PD)键中。由于聚苯胺分子链中可以发生快速、可逆的阳离子型或阴离子型掺杂和去掺杂氧化还原反应,电子数目在掺杂过程中不发生改变,因此掺杂态聚苯胺具有优良的电化学性能^[13-14]。

通过过渡金属氧化物对聚苯胺进行掺杂改性可以提高聚苯胺的比电容并增加其导电性,使之成为适用性和发展前景更广的超级电容器电极材料。不同的过渡金属离子改性后的聚苯胺材料电化学性能的提升程度存在差异。本研究通过 Fe_3O_4 、 $FeCo_2O_4$ 、 $MnCo_2O_4$ 和 $ZnCo_2O_4$ 四种过渡金属氧化物对聚苯胺性能进行改性,系统地研究了过渡金属离子对聚苯胺性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

苯胺、十二烷基苯磺酸钠(MSDS)、甲苯、过硫酸铵、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $ZnCl_2$ 、KOH,均为分析纯,来自国药试剂有限公司;纳米 Fe_3O_4 (99.5%, 20nm, 球形),阿拉丁试剂有限公司;浓盐酸(优级纯),国药试剂有限公司。

X 射线衍射仪(XRD, D8 型)德国布鲁克 AXS 有限公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立株式会社;电化学测试仪(CHI660E 型),上海辰华仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 8400 型),日本岛津公司。

1.2 掺杂态聚苯胺的制备

将 1.99g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 和 4.76g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 加入研钵中研磨混合,接着将 3.37g KOH 加入研钵中,研磨搅拌 30min;之后,药品会吸收空气中的水分变潮湿并放出大量热,再搅拌 30min;然后将产物分别用乙醇和超纯水清洗三次,最后干燥得到 $FeCo_2O_4$ 。同理,制备 $MnCo_2O_4$ 和 $ZnCo_2O_4$ 只需将 1.99g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 换成 1.98g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 和

1.36g $ZnCl_2$ 即可。

在烧杯中依次加入 3.92mL 苯胺, 0.50g MSDS, 6.00g 纳米 Fe_3O_4 、30.00mL 甲苯和 150.00mL 去离子水,接着超声 0.5h 得到 Pickering 乳液^[15];超声的同时,在另一个烧杯中加入 9.80g 过硫酸铵、30.00mL 浓盐酸和 100.00mL 去离子水配置成过硫酸铵溶液并进行冰水浴;将超声结束的 Pickering 乳液转移到三口烧瓶中,在冰水浴中以 600r/min 的速度机械搅拌,同时快速加入过硫酸铵溶液,反应 24h;反应结束后,分别用乙醇和超纯水清洗三次,最后干燥得到掺杂态聚苯胺-纳米 Fe_3O_4 (D-PANI/ Fe_3O_4)。同理,不加纳米 Fe_3O_4 或者将其换成 6.00g $FeCo_2O_4$ 、6.00g $MnCo_2O_4$ 、6.00g $ZnCo_2O_4$,分别制备得到掺杂态聚苯胺(D-PANI)、掺杂态聚苯胺- $FeCo_2O_4$ (D-PANI/ $FeCo_2O_4$)、掺杂态聚苯胺- $MnCo_2O_4$ (D-PANI/ $MnCo_2O_4$)和掺杂态聚苯胺- $ZnCo_2O_4$ (D-PANI/ $ZnCo_2O_4$)。油溶性的苯胺溶解在甲苯中形成油相^[16],在十二烷基苯磺酸钠水溶液的乳化下形成水包油乳液,在过渡金属氧化物和十二烷基苯磺酸钠的协同作用下形成稳定的 Pickering 乳液,在机械搅拌下过渡金属氧化物分散在油水界面上,在油水界面过硫酸铵和苯胺发生氧化聚合反应,在盐酸的掺杂下形成掺杂态聚苯胺颗粒。

1.3 工作电极的制备及电化学测试

将上述制备的样品分别称取 5mg 加入 10 μ L 5%(wt, 质量分数,下同)的 Nafion 溶液,再加入 600 μ L 异丙醇、400 μ L 去离子水;超声分散 60min 后,用移液枪移取 20 μ L 该分散液于玻碳电极上,烘干后,以此为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,Pt 丝为对电极。电压测试窗口: -0.2~0.8V。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为不同掺杂态聚苯胺的 SEM 图,由图可见,与 D-PANI[图 1(a)]相比,图 1(c)、(d)、(e)样品的表面相对更粗糙,而粗糙的表面能够提供更大的表面积,表明 $FeCo_2O_4$ 、 $MnCo_2O_4$ 、 $ZnCo_2O_4$ 掺杂改性后的聚苯胺更有利于电解液和电极材料的充分接触,有利于电极材料氧化还原反应的充分进行,进而能够获得更大的比电容。

2.2 FT-IR 分析

图 2 为不同掺杂态聚苯胺的 FT-IR 谱图。

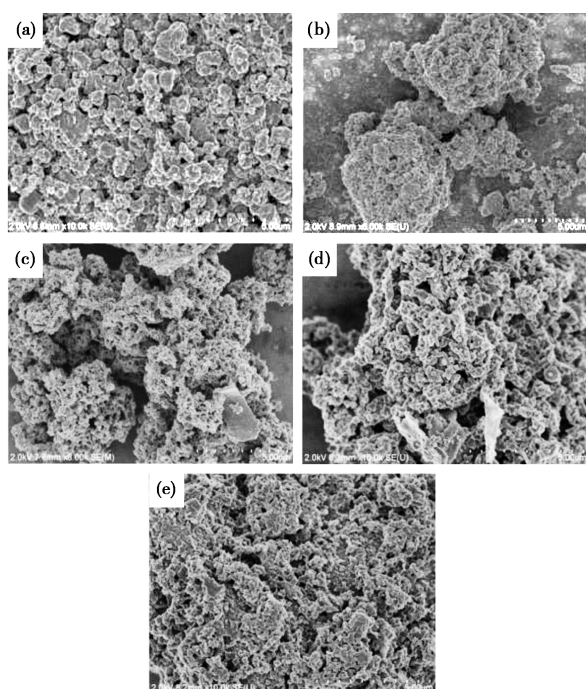


图1 不同掺杂态聚苯胺的SEM图

[(a)D-PANI;(b)D-PANI/(Fe^{2+} , Fe^{3+});
(c)D-PANI/(Fe^{2+} , Co^{3+});(d)D-PANI/(Mn^{2+} , Co^{3+});
(e)D-PANI/(Zn^{2+} , Co^{3+})]

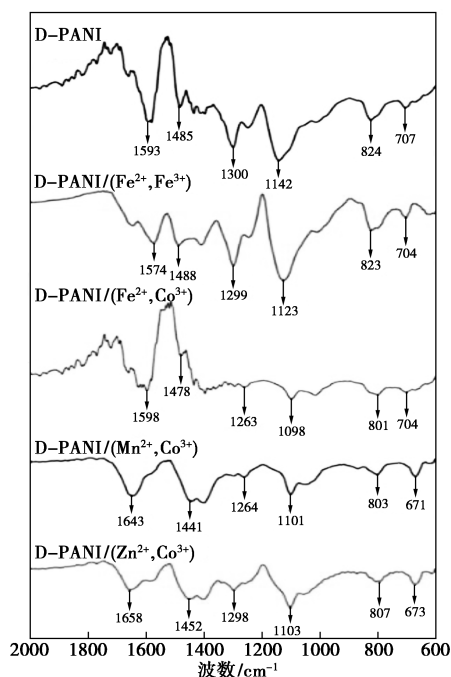


图2 不同掺杂态聚苯胺的FT-IR谱图

由图2可见,D-PANI、D-PANI/(Fe^{2+} , Fe^{3+})、D-PANI/(Fe^{2+} , Co^{3+})、D-PANI/(Mn^{2+} , Co^{3+})和D-PANI/(Zn^{2+} , Co^{3+})分别在1593、1574、1598、1643和1658 cm^{-1} 处的峰是醌式结构 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 的吸收振动;在1485、1488、1478、1441和1452 cm^{-1} 处

的峰是苯式结构 $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ 的特征吸收振动;在1300、1299、1263、1264和1298 cm^{-1} 处的峰是芳香胺 $\text{Ar}-\text{N}$ 的吸收峰;在1142、1123、1098、1101和1103 cm^{-1} 处存在苯环面内弯曲振动特征吸收谱带;在824、823、801、803和807 cm^{-1} 处存在苯环面外弯曲振动特征吸收谱带,且该峰只有一个,说明苯胺的聚合是对位聚合;D-PANI、D-PANI/(Fe^{2+} , Fe^{3+})、D-PANI/(Fe^{2+} , Co^{3+})、D-PANI/(Mn^{2+} , Co^{3+})和D-PANI/(Zn^{2+} , Co^{3+})分别在707、704、704、671和673 cm^{-1} 处的峰是芳环弯曲振动引起的^[17]。

由于 Fe_3O_4 、 FeCo_2O_4 、 MnCo_2O_4 和 ZnCo_2O_4 都是尖晶石结构,研究表明,尖晶石在600~800 cm^{-1} 会出现一个强吸收带,但相应的D-PANI、D-PANI/(Fe^{2+} , Co^{3+})、D-PANI/(Mn^{2+} , Co^{3+})和D-PANI/(Zn^{2+} , Co^{3+})在600~800 cm^{-1} 处的峰没有明显变强,因此可以推断过渡金属氧化物纳米粒子在合成过程中起到Pickering乳液稳定剂的作用,但是在合成过程中,由于盐酸的存在,溶解成为过渡金属离子形成对聚苯胺的掺杂^[18]。

聚苯胺吸收振动峰较宽^[19],这是因为过渡金属离子和盐酸掺杂降低了聚苯胺分子链中的电子云密度和原子间的力常数,产生诱导效应,同时提高了分子链中的电子电荷离域化作用,产生共轭效应。醌式结构和苯式结构中的 $\text{C}=\text{C}$ 基团振动频率随着诱导效应和共轭效应的叠加而下降,因而吸收峰加宽。

2.3 XRD 分析

Fe_3O_4 、 FeCo_2O_4 、 MnCo_2O_4 和 ZnCo_2O_4 均在30~65°有多条衍射峰,而聚苯胺在15~30°处有多条衍射峰。由不同掺杂态聚苯胺的XRD谱图(图3)可以看出,D-PANI、D-PANI/(Fe^{2+} , Fe^{3+})、D-PANI/(Fe^{2+} , Co^{3+})、D-PANI/(Mn^{2+} , Co^{3+})和D-PANI/(Zn^{2+} , Co^{3+})在30~65°处都不存在衍射峰,即聚苯胺中掺杂的不是过渡金属氧化物,该结果与上述FT-IR谱图的分析结果吻合。同时,由图3可以看出,2 θ =25.39°处出现聚苯胺的特征衍射峰,峰形宽而弱,属于无定型的聚苯胺。而由D-PANI/(Zn^{2+} , Co^{3+})的XRD谱图可见,2 θ 为25.39°、

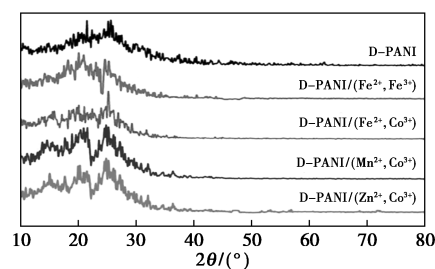


图3 不同掺杂态聚苯胺的XRD谱图

20.75°和 5.24°处均出现聚苯胺的特征衍射峰,且结晶状态良好,可归因于 Co^{3+} 掺杂改性改善了聚苯胺的结晶度。

2.4 循环伏安分析

在 2mol/L 硫酸电解液中,0.05V/s 扫描速率下,−0.2~0.8V 的电位工作区间,测得不同掺杂态聚苯胺的循环伏安图(图 4)。由图可知,D-PANI 在 2mol/L 硫酸中的氧化还原峰不明显,而掺杂了过渡金属离子的聚苯胺在 0.1V 和 0.7V 附近存在较弱的氧化峰,分别在 0.3V 和 0.8V 附近存在一个较强和较弱的还原峰。氧化还原峰的出现说明形成了赝电容。由于赝电容是在电极表面或体相中的二维或准二维空间上产生的,因而可获得比双电层电容更高的能量密度和电容量,因此比电容通常会提高^[20]。

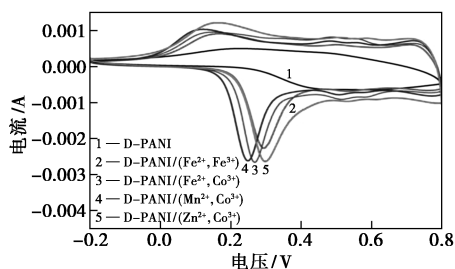


图 4 不同掺杂态聚苯胺的循环伏安曲线

2.5 恒流充放电分析

在 2mol/L 硫酸电解液中,在 1A/g 和 10A/g 电流密度下,−0.2~0.8V 的电位工作区间,分别测得不同掺杂态聚苯胺样品的恒流充放电图,如图 5 所示。

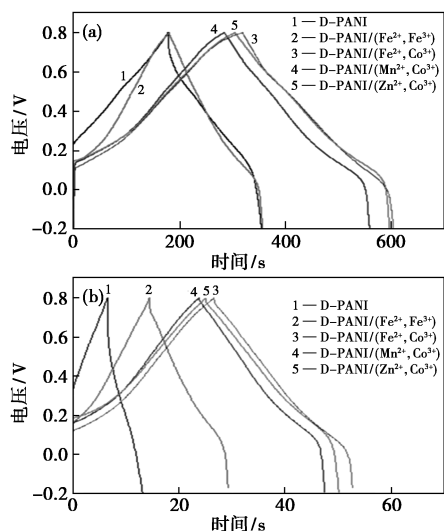


图 5 不同掺杂态聚苯胺在 1A/g(a)和 10A/g(b)下的恒流充放电曲线

比电容(C)的计算公式见式(1)。

$$C = (j \times t) / (m \times \Delta E) \quad (1)$$

式中, C 为比电容,F/g; j 为电流,A; t 为放电时间,s; m 为玻碳电极上聚苯胺的质量,g; ΔE 为电压差,V。

由图 5(a)计算得到 D-PANI、D-PANI/(Fe^{2+} , Fe^{3+})、D-PANI/(Fe^{2+} , Co^{3+})、D-PANI/(Mn^{2+} , Co^{3+})和 D-PANI/(Zn^{2+} , Co^{3+})在 1A/g 下的比电容分别为 180.37、183.16、284.90、274.62 和 291.77F/g。可以看出,在相同的电解液和电流密度下,掺杂过渡金属离子的聚苯胺比电容比不掺杂的更大。D-PANI/(Fe^{2+} , Fe^{3+})、D-PANI/(Fe^{2+} , Co^{3+})、D-PANI/(Mn^{2+} , Co^{3+})和 D-PANI/(Zn^{2+} , Co^{3+})的比电容分别比 D-PANI 提高了 1.54%、57.95%、52.25%和 61.76%。同时,由图 5(b)可以看出,掺杂过渡金属离子的聚苯胺倍率性能比未掺杂的更好。

2.6 交流阻抗分析

在 2mol/L 硫酸中测试了不同掺杂态聚苯胺样品的阻抗,测试的频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,结果如图 6 所示。由图可见,五个样品的阻抗图高频区都是半圆弧,这是由于电荷传递导致。高频区圆弧的半径大小代表聚苯胺发生氧化还原反应时电荷传递的电阻大小,从图中可以看出,掺杂过渡金属离子的聚苯胺在 2mol/L 硫酸中的电荷传递电阻都小于未掺杂的。但是这五个样品的电荷传递电阻都比较大,推测是因为残留的表面活性剂的烷基链增大了该电阻。低频区直线的斜率反映了聚苯胺发生氧化还原反应时离子的扩散情况,而斜率大小对应于电解液离子传输的 Warburg 阻抗,斜率越高,表明其 Warburg 阻抗越小。因此斜率越大,离子的扩散情况越好。从图中可以看出,掺杂过渡金属离子的聚苯胺在 2mol/L 硫酸中的斜率都大于未掺杂的。

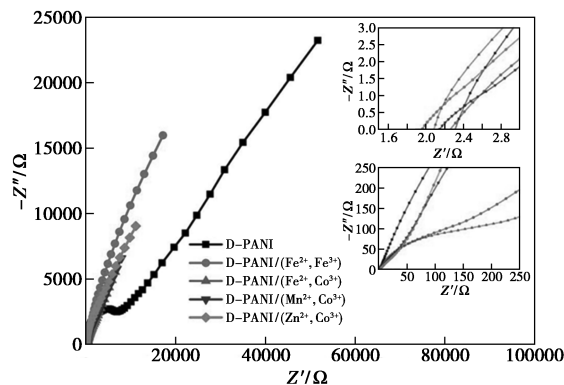


图 6 不同掺杂态聚苯胺的 Nyquist 图 (插图为高频区放大图)

3 结论

在制备聚苯胺颗粒的过程中,加入过渡金属氧化物纳米粒子,可以制备过渡金属氧化物掺杂的聚苯胺。过渡金属离子的掺杂对聚苯胺的电化学性能有较大的提高,掺杂过渡金属离子的聚苯胺比未掺杂的比电容高,阻抗小,其中 D-PANI/(Fe^{2+} , Fe^{3+})、D-PANI/(Fe^{2+} , Co^{3+})、D-PANI/(Mn^{2+} , Co^{3+})和 D-PANI/(Zn^{2+} , Co^{3+})的比电容分别比无过渡金属掺杂的 PANI 提升 1.54%、57.95%、52.25%和 61.76%,其中添加 ZnCo_2O_4 对聚苯胺电化学性能的提升最显著。

参考文献

- [1] Gupta V, Miura N. High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(12): 1466-1469.
- [2] Mesemanolis A, Mademlis C, Kioskeridis I. High-efficiency control for a wind energy conversion system with induction generator[J]. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 2012, 27(4): 958-967.
- [3] Rounak R, Bhawana A, Subhash B, et al. Kondawar. Graphene beaded carbon nanofibers/ZnO/polyaniline nanocomposites for high performance supercapacitor[J]. *Modern Physics Letters B*, 2019, 33-41.
- [4] Li X B, He Y P, Zhang P. Self-assembly of nanotubular polyaniline via surfactant for high-performance electrochemical supercapacitor[J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(9): 58-65.
- [5] Wang X, Deng J, Duan X, et al. Crosslinked polyaniline nanorods with improved electrochemical performance as electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(31): 12323-12329.
- [6] 王利祥, 王佛松. 导电聚合物聚苯胺的研究进展——I. 合成、链结构和凝聚态结构[J]. *应用化学*, 1990, 7(5): 5-14.
- [7] Chen W C, Wen T C, Teng H S. Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(6): 641-649.
- [8] Li W, Gao F, Wang X, et al. Strong and robust polyaniline-based supramolecular hydrogels for flexible supercapacitors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(32): 9196-9201.
- [9] Kim M, Lee C, Jang J. Fabrication of highly flexible, scalable, and high-performance supercapacitors using polyaniline/reduced graphene oxide film with enhanced electrical conductivity and crystallinity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(17): 2489-2499.
- [10] Yan X B, Tai Z X, Chen J T. Fabrication of carbon nanofiber-polyaniline composite flexible paper for supercapacitor[J]. *Nanoscale*, 2011(3): 185-191.
- [11] 李俊玲. 聚苯胺复合材料的电化学制备及其超电容性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.
- [12] 崔青霞. 聚苯胺的制备、复合及电化学电容性能[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2014.
- [13] 余丽丽, 朱俊杰, 赵景泰. 超级电容器的现状及发展趋势[J]. *自然杂志*, 2015, 37(3): 188-196.
- [14] 李秀华, 张枝苗. 聚苯胺的制备及导电性能研究[J]. *广东化工*, 2015, 42(21): 70-72.
- [15] 郑媛, 罗静, 魏玮, 等. Pickering 乳液法制备聚苯胺-石墨烯空心微球[J]. *化学学报*, 2017, 75(4): 391-397.
- [16] Sanaz T, Deepak P, Gomez R, et al. Nanostructured mixed transition metal oxides for high performance asymmetric supercapacitors: facile synthetic strategy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 4(9): 229-233.
- [17] Sepong G, Obert S, Smith R. Electroconductive polymer nanoparticles preparation and characterization of PANI and PEDOT nanoparticles[J]. *Current Applied Physics*, 2002, 2(4): 273-277.
- [18] 吴军霞. 过渡金属掺杂改性聚苯胺及其超级电容性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2015.
- [19] 张清华, 王献红, 景遐斌. 聚苯胺的合成及其光谱特性[J]. *化学世界*, 2001, 42(5): 242-244.
- [20] 米娟, 李文翠. 不同测试技术下超级电容器比电容值的计算[J]. *电源技术*, 2014, 38(7): 1394-1398.
- [14] 卢清杰, 周仕强, 陈明鹏, 等. 生物质碳材料及其研究进展[J]. *功能材料*, 2019, 50(6): 6028-6037.
- [15] 赵稳, 李莹莹, 付争兵. 藕秆生物质碳的制备及应用[J]. *湖北工程学院学报*, 2019, 39(6): 5-9.
- [16] Ding S, Liu Y. Adsorption of CO_2 from flue gas by novel seaweed-based KOH-activated porous biochars[J]. *Fuel*, 2020, 260: 116382.
- [17] Hu B, Yu S H, Wang K, et al. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process[J]. *Dalton Transactions*, 2008(40): 5414-5423.
- [18] 姚雪娇, 蔡亚果, 郭梦月, 等. 萝藦壳衍生多孔碳电极及其在电容去离子中的应用[J]. *微纳电子技术*, 2020, 57(4): 270-276.
- [19] Gindl-Altmutter W, Kohnke J, Unterwieser C, et al. Lignin-based multiwall carbon nanotubes[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 121: 175-179.
- [20] Kang Z, Wang E, Mao B, et al. Obtaining carbon nanotubes from grass[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(8): 1192-1195.
- [21] Dasgupta K, Venugopalan R, Dey G K, et al. Novel catalytic route to bulk production of high purity carbon nanotube[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10(1): 69-76.

(上接第 72 页)