

原位聚合法制备聚苯胺纳米材料及其性能研究

任俊英¹ 安利俊²

(1.内蒙古机电职业技术学院,呼和浩特市 010070;2.兴安盟博源化学公司,兴安盟 137400)

摘要 采用溶液法制备纳米聚苯胺(PANI),通过液相沉淀法制备 MnO_2 ,然后通过原位聚合法制备出 PANI/ MnO_2 复合材料,再采用 XRD、红外光谱、SEM 测试方法表征 PANI、 MnO_2 和 PANI/ MnO_2 的微观结构及其外貌形式,结合循环伏安法、恒电流充放电以及交流阻抗法表征 PANI/ MnO_2 的电学性能。通过实证分析发现, MnO_2 结构呈现出不规则特征,具有 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的特性。当完成 PANI 的复位过程,PANI 中的 MnO_2 开始均匀分散。PANI/ MnO_2 复合材料比容量在 MnO_2 和苯胺单体摩尔比为 1:5.5 时最大,比容量在电流密度 1.5A/g 时为 483.50F/g,具有良好的循环稳定性,在充放电 1005 次后,PANI/ MnO_2 的容量保留了初始容量的 75.43%。

关键词 聚苯胺,原位聚合法,纳米材料,SEM 测试

Preparation and property of nano-PANI by in-situ polymerization

Ren Junying¹ An Lijun²

(1.Inner Mongolia Technical College of Mechanics and Electrics,Hohhot 010070;
2.Xing'an League Berun Chemistry Co.,Ltd.,Xing'an League 137400)

Abstract Polyaniline panomaterial(nano-PANI) was prepared by solution method, MnO_2 was prepared by liquid precipitation method,PANI/ MnO_2 composite was prepared by in-situ polymerization. The morphology and microstructure of PANI, MnO_2 ,PANI/ MnO_2 were characterized by XRD,IR and SEM.The electrochemical properties of PANI/ MnO_2 were characterized and measured by galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry and AC impedance spectroscopy.The results shown that the morphology of the prepared MnO_2 was irregular sheet structure and belonged to $\gamma\text{-MnO}_2$. After in situ composite of PANI, MnO_2 can be uniformly dispersed in PANI.The specific capacity of PANI/ MnO_2 was the largest when the molar ratio of MnO_2 to aniline was 1:5.5.The specific capacity of PANI/ MnO_2 was 483.50F/g when the current density was 1.5A/g.It had good cycle stability.After 1005 charges and discharges,the capacity of PANI/ MnO_2 retained 75.43% of the initial capacity.

Key words polyaniline,in-situ polymerization,nanomaterial,SEM testing

近年来,对于超级电容器的研究多为开发优异性能的电极材料,其中最常见的电极材料是 MnO_2 ^[1-3]。 MnO_2 的特点是毒性低、理论比容量较高、矿产资源丰富,被认为是应用前景最广泛的超级电容器电极材料^[4]。然而 MnO_2 材料在实际应用过程中仍然存在各种各样的问题,例如缺乏较高的电导率、电解质溶液无法高效渗透等,这也是导致以其为原料的电极材料低电容值、高电阻的主要原因^[5]。要克服这些问题,需要将 MnO_2 与高电导率的纳米碳材料进行负载聚合,但 MnO_2 易和纳米碳材料聚集在一起,会极大地阻碍电子的迁移,对电极材料电容性能影响严重^[6]。导电高分子聚苯胺(PANI)具有可逆氧化还原性能,通过与 MnO_2 复

合,可提高 MnO_2 的利用率。PANI 具有优异的电容性和柔性机械性能,且制备工艺简单,可用对 MnO_2 材料进行修饰^[7]。PANI 理论比电容为 2000F/g,其优点是环境稳定性好、导电性能好,且合成制备成本较低。然而,由于缺乏稳定的循环性能,使其无法大规模使用在超级电容器上^[8]。有研究者将 MnO_2 作为氧化剂,使其与苯胺单体聚合后得到 PANI/ MnO_2 ,构成了一个导电纳米结构^[9]从而使 PANI 稳定性差及 MnO_2 电导率低的缺点得到改善。

近年研究人员针对 PANI/ MnO_2 复合材料展开了全面分析,主要将其作为超级电容器电极材料,例如 PANI 包覆 MnO_2 复合电极材料、PANI 纳米

纤维/ MnO_2 纳米棒复合电极材料等^[10]。这些研究发现,该电极材料具有优异的性能,但因制备成本较高使其商业化使用受到了限制。本研究采用溶液法制备纳米 PANI,通过液相沉淀法制备 MnO_2 ,再通过原位聚合法制备出 PANI/ MnO_2 复合材料。其中苯胺聚合的氧化剂选择 MnO_2 ,从而减小两种材料之间的接触电阻,提高复合材料的导电性能、循环稳定性和比容量等。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

酸磺基水杨酸($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、十二烷基苯磺酸钠($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$)、苯胺($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)、硫酸锰(MnSO_4)、苯胺(ANI)和硫酸(H_2SO_4)为天津博迪化工有限公司的产品,均为分析纯;过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、丙酮(CH_3COCH_3)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)为上海华谊集团华原化工有限公司,均为分析纯。

冷场发射扫描电子显微镜(SEM,日立 S4800 型),日本 hitachi 公司;透射电子显微镜(TEM, JME-2100 型),日本电子株式会社;X 射线衍射仪(XRD, PANalytical BV PW 3040/60 型),荷兰 PANalytical 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Bruker EQUINOX 55 型),德国 Bruker 公司;电化学工作站(PARSTAT 2273 型),美国阿美特克公司;四探针仪(RM3000 型),英国 Jandel 公司。

1.2 材料的制备

1.2.1 PANI 的合成

定量称取 $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ 和 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分别溶于蒸馏水中,再将两者加入到三口烧瓶中,剧烈震荡确保其搅拌均匀;然后依次添加苯胺单体、乳化剂和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,再次搅拌均匀;待反应完全后,使用丙酮破乳后抽滤、清洗;再将清洗过后的样品放置在 50°C 烘箱中 24h 后取出,最终研磨所得的墨绿色粉末即为 PANI。

1.2.2 MnO_2 的制备

采用液相沉淀法制备 MnO_2 :首先称取 0.15mol/L 的 $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液和 1mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液各 200mL,快速混合并持续搅拌;随后在温度为 80°C 的条件下静置反应 3h,最终得到黑褐色沉淀物;接下来分别用丙酮、去离子水、无水乙醇等对该沉淀物进行反复多次的洗涤,然后将其置于 60°C 温度条件下干燥 24h,最终获得黑褐色的 MnO_2 ,此样品标记为 M。

1.2.3 PANI/ MnO_2 复合材料的制备

通过原位聚合法进行 PANI/ MnO_2 复合材料的制备:首先称取 2mol/L 的 HCl 溶液 50mL 置于锥形瓶中,将其置于 0°C 条件下的恒温箱中,并保持搅拌状态;搅拌 30min 后,称取苯胺液体 3g,缓慢加入上述 HCl 溶液中,并充分搅拌 2h;再称取 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体 7.34g,缓慢加入锥形瓶中,搅拌 10min;然后缓慢加入一定量的 MnO_2 粉体颗粒,加入量按照与苯胺单体的摩尔比计, MnO_2 :苯胺单体(摩尔比)分别为 1:5.5、1:3.5、1:1、2.5:1、3.5:1;在充分搅拌和 0°C 条件下反应 8h,从而获得墨绿色液体,再分别用无水乙醇、去离子水、丙酮洗涤多次;然后放置在 60°C 的烘箱中干燥 24h,最终得到的固体产物即为 PANI/ MnO_2 复合材料,研磨后得到粉末状样品,分别标记为 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、 M_5 ,用 M_0 标记未添加 MnO_2 的 PANI 样品。

1.2.4 工作电极的制备

在玛瑙研钵中将 PANI/ MnO_2 粉末样品、乙炔黑和聚偏氟乙烯的按照质量比 8:1:1 进行混合研磨,并根据实际情况添加适量的 N-甲基吡咯烷酮,调成浆状并研磨 30min;然后取一点浆料将其均匀涂覆在泡沫镍上,在 60°C 条件下干燥 12h,再在 20MPa 的压力下压片。图 1 为工作电极的制作流程。

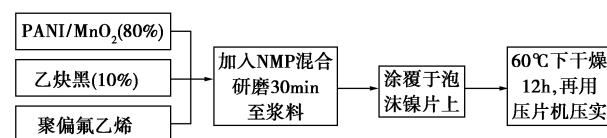


图1 工作电极的制作流程图

1.3 材料表征

采用四探针仪测试样品的电导率;采用 X 射线衍射仪分析物相, $\lambda = 0.15418\text{nm}$, $\text{CuK}\alpha$ 射线,管电流为 40mA,管电压为 40kV,扫描速率为 $5.5^\circ/\text{min}$, 2θ 为 $5.5\sim 60.5^\circ$;采用普林斯顿 PARSTAT 2273 型电化学工作站,分别测试工作电极的恒流充放电(CD)、循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS),选择两电极体系,电解液为 1mol/L H_2SO_4 溶液;样品中的官能团分析采用傅里叶变换红外光谱仪进行,波长范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$,溴化钾压片;采用介孔分析仪进行氮气吸脱附等温线测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

对 M 、 M_0 、 M_1 3 个样品进行 XRD 测试,结果如图 2 所示。由图知,在衍射角 29.67° 、 38.59° 、

43.54°、57.34°、69.87°处,样品 M 的衍射峰比较显著,峰位分别对应晶面(122)、(133)、(302)、(162)、(423),与 MnO_2 相符合,属于 $\gamma\text{-MnO}_2$ 。在衍射角 22.03°、26.83°处,样品 M_0 分别与 PANI 的(020)、(200)晶面对应。样品 M_1 在 21°、26°处有两处衍射峰,这是属于 PANI 自身的峰;在 38.59°、57.34°两个位置有较小的衍射峰,这是属于 MnO_2 自身的峰,也就是说样品中 MnO_2 的含量较少,但确实存在。由此证明,实验成功进行了 PANI 和 MnO_2 材料的复合,制成了 PANI/ MnO_2 。

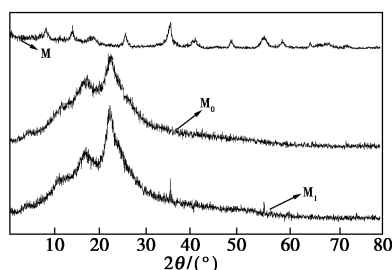


图 2 样品的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

图 3 为 PANI/ MnO_2 (M_1) 和 MnO_2 (M) 的 FT-IR 谱图,由图可见, PANI/ MnO_2 样品在 1577.62cm^{-1} 、 1145.64cm^{-1} 处的吸收峰较明显,这是醌环结构中的 C=N 伸缩振动引起特征吸收峰;在 1303.78cm^{-1} 、 1245.81cm^{-1} 处,属于苯环上的 C—N 伸缩振动引起的特征吸收峰;在 1488.91cm^{-1} 处,属于苯环结构中的 C=C 伸缩振动引起的特征吸收峰;在 798.51cm^{-1} 处,属于苯环上的面外弯曲振动引起的特征吸收峰。相对于纯 PANI 的峰位, PANI/ MnO_2 的峰位都向负方向有所移动,这是因为 PANI 和 MnO_2 两种材料同时发生了作用。在 516.94cm^{-1} 处, PANI/ MnO_2 比纯 PANI 多一个峰,这是 MnO_2 中 Mn—O 的伸缩振动造成的;在 520.69cm^{-1} 处, MnO_2 特征吸收峰比较明显,同样是由于 Mn—O 的伸缩振动造成的。

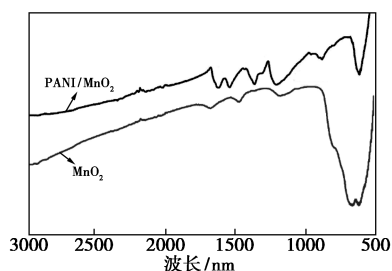


图 3 MnO_2 和 PANI/ MnO_2 的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 分析

在进行 SEM 测试时,分别选择 3 个样品,即

M_0 、 M_1 和 M,测试结果见图 4。由图 4(a)可见, MnO_2 (M) 纳米片厚度范围为 5.5~10.5nm,长度为 102nm,其形貌属于不规则纳米片状。因纳米材料团聚效应较为显著,所以实验中会出现 MnO_2 纳米片团聚的情况。因 MnO_2 分散性好,易与其他材料接触,所以很容易渗透电解质溶液。PANI 为 M_0 样品,由图 4(b)可见, PANI 纳米片长度范围为 105~205nm,呈棒状,直径为 52nm,这种微观结构比较容易传输电荷。PANI/ MnO_2 为 M_1 样品,由图 4(c)可见,在 PANI 中掺杂 MnO_2 后,增强了 PANI 的分散性,且在 PANI 中 MnO_2 纳米片穿插得比较均匀。

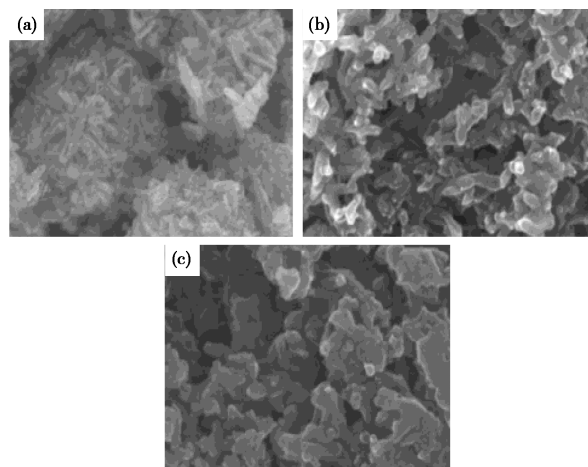


图 4 MnO_2 (a)、PANI (b) 和 PANI/ MnO_2 (c) 的 SEM 图

2.4 CV 分析

图 5 为 PANI、 MnO_2 和 PANI/ MnO_2 即 M_0 、M 和 M_1 的 CV 图,由图可知,在同一扫描速率 2.05mV/s 下, PANI/ MnO_2 复合材料的闭合曲线面积比纯 PANI 的面积要大,这说明 PANI/ MnO_2 复合材料对应的比容量比纯 PANI 的高。实质上纯 PANI 的比电容也较高。 MnO_2 的比容量则非常小,原因是其材料本身的储能较少。在 0.28V、0.52V 处, PANI 的 CV 图有较弱的峰出现,分别与 PANI 的两处氧化峰相对应,原因可能是 PANI 出现了全氧化态、中间氧化态;在 0.09V、0.49V 处,也有较弱还原峰出现,原因可能是 PANI 出现了全还原态、中间还原态。相比于 PANI,在电压 0.28、0.52、0.09 和 0.49V 处, PANI/ MnO_2 的峰强度要大很多,原因可能是加入 MnO_2 纳米片后,使原本很难与电解质溶液接触的 PANI 参与了充放电过程,这样整个材料的比电容就得到了增强,峰的强度相应增加。

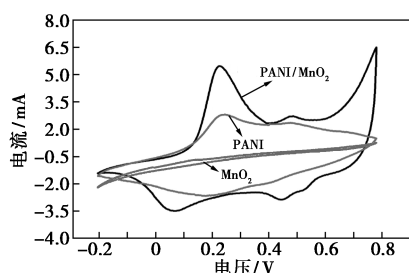
图5 PANI、MnO₂ 与 PANI/MnO₂ 的 CV 图

图6为不同掺杂比例 PANI/MnO₂ 复合材料的 CV 图,由图可见,在扫描速率 2.05mV/s 下,提高 MnO₂ 掺杂比例,会降低复合材料的比容量,复合材料的比容量在 MnO₂ 和苯胺单体的摩尔比为 1:5.5 时达到最佳值。原因是在复合材料中,随着 MnO₂ 含量的增加,则会减少高比电容的 PANI 含量,降低整体材料比电容。同时,峰的强度也同样出现下降趋势,这样就减少了参与贡献氧化还原的 PANI 数量,减弱了峰的强度。

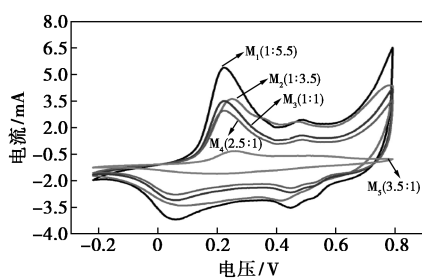
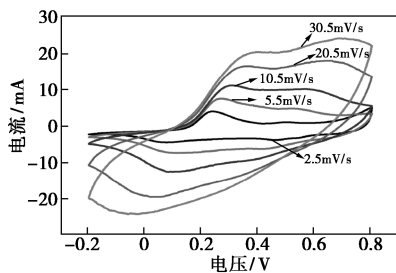
图6 不同掺杂比例 PANI/MnO₂ 复合材料的 CV 图

图7为在不同扫描速率 2.5、5.5、10.5、20.5 和 30.5mV/s 下, PANI/MnO₂ (M₁) 复合材料的 CV 图。由图可见,图形随着扫描速率的提高未出现明显变形,这说明其稳定性、可逆性良好。这主要与 PANI/MnO₂ 复合材料中的 MnO₂ 有关,因为在 PANI 纤维中,插层分散的 MnO₂ 纳米片有效增强了材料的稳定性,并提高了电解质溶液的扩散速率。

图7 PANI/MnO₂ (M₁) 复合材料
在不同扫描速率下的 CV 图

PANI/MnO₂ 的 CV 积分面积与扫描速率之间的关联性如图8所示,材料的充电和电量之和即为

积分面积,由图可见,随着扫描速率的提升,PANI/MnO₂ 的 CV 积分面积提高,表明其充放电的电量和增加,也就是说材料具有较强的稳定性。

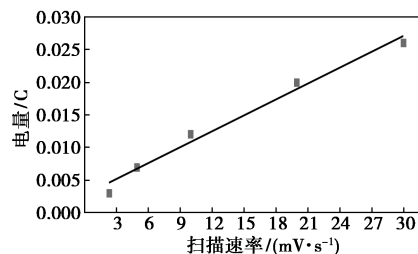
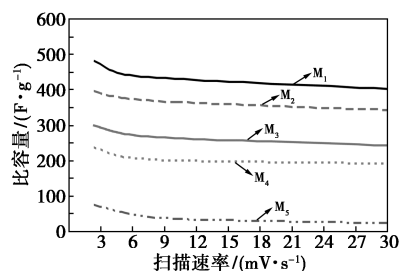
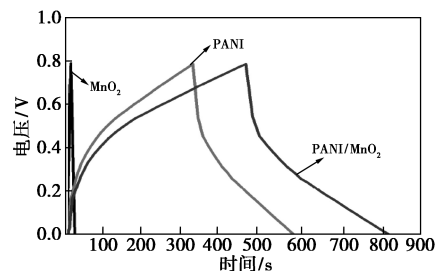
图8 PANI/MnO₂ (M₁) 的 CV 积分面积与
扫描速率的关系

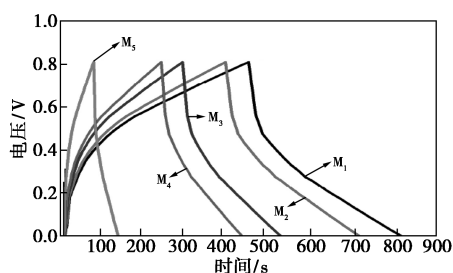
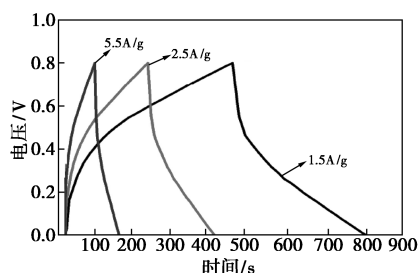
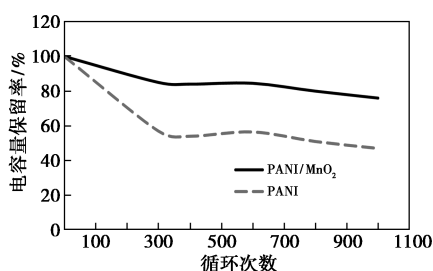
图9为在不同扫描速率下,5个 PANI/MnO₂ 样品与比容量的关系图。由图可知,在 PANI/MnO₂ 复合材料中,比容量随着 MnO₂ 含量的提高呈现下降趋势;随着扫描速率的提升,每个样品的比容量呈下降趋势,这表明在复合材料中,PANI 是主要的储能、放能物质。

图9 PANI/MnO₂ 在不同扫描速率下的比容量

2.5 恒电流充放电法分析

在电流密度 1.5A/g 下, MnO₂、PANI 和 PANI/MnO₂ (M₁) 的充放电曲线见图10,不同比例的 PANI/MnO₂ 充放电曲线见图11;图12是分别在 1.5、2.5 和 5.5A/g 的电流密度下, PANI/MnO₂ (M₁) 的充放电曲线;图13为在电流密度 1.5A/g 下, PANI/MnO₂ (M₁)、PANI 充放电 1000 次时电容保留率的曲线图。

图10 电流密度 1.5A/g 时的 MnO₂、PANI、
PANI/MnO₂ (M₁) 充放电曲线

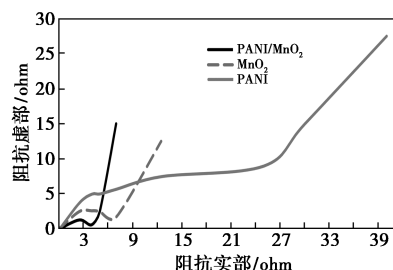
图 11 不同比例的 PANI/MnO₂ 样品的充放电曲线图 12 不同电流密度的 PANI/MnO₂ (M₁) 充放电曲线图 13 PANI 和 PANI/MnO₂ 的循环次数和
电容量保留率的曲线

根据图 10, 通过计算, 在电流密度 1.5 A/g 下, MnO₂ 的比容量为 9.74 F/g, PANI 的比容量为 326.38 F/g, PANI/MnO₂ (M₁) 的比容量为 483.50 F/g。由图 11 可见, 对于 PANI/MnO₂ 复合材料, MnO₂ 含量提高时, 其比容量会显著下降, M₁、M₂、M₃、M₄ 和 M₅ 在电流密度 1.5 A/g 下的比容量分别为 483.50、404.60、316.06、244.30 和 71.27 F/g。由图 12 可见, PANI/MnO₂ (M₁) 在电流密度 2.5 A/g、5.5 A/g 的条件下, 分别有 462.46 F/g 和 422.24 F/g 的比容量, 具有较好的稳定性, 与 CV 的测试结果一致。从图 13 可以看出, PANI 的电容量在前 202 次充放电中呈现快速下降趋势, PANI/MnO₂ 电容量下降趋势则相对较慢; 在循环 1005 次后, PANI 的电容量为其初始容量的 42.42%, PANI/MnO₂ 的电容量则保留了初始容量的 75.43%。这表明 PANI/MnO₂ 的电容量稳定性优于 PANI 的电容量。

2.6 交流阻抗法分析

图 14 为 MnO₂、PANI 和 PANI/MnO₂ (M₁) 的

交流阻抗曲线, 由图可知, 在高频区, PANI/MnO₂ (M₁) 相对于 PANI、MnO₂ 的斜率更大, 这表明 PANI/MnO₂ 的韦伯阻抗 (Z_w) 更小, 其电荷传递电阻 (R_{ct}) 值要比 PANI、MnO₂ 的小, 也就是说 PANI/MnO₂ 的电荷扩散或迁移速率更快。

图 14 MnO₂、PANI、PANI/MnO₂ (M₁) 的交流阻抗曲线

3 结论

本研究采用溶液法制备纳米 PANI, 通过液相沉淀法制备 MnO₂, 再通过原位聚合法制备出 PANI/MnO₂ 复合材料, 以 MnO₂ 作为苯胺聚合的氧化剂, 使 PANI 和 MnO₂ 更为紧密地结合起来, 以减小二者之间的电阻, 提升材料的比容量和循环稳定性。通过 XRD、FT-IR、SEM 等方法对 PANI、MnO₂ 和 PANI/MnO₂ 的微观结构及其外貌形式进行观察, 结合循环伏安法、恒电流充放电以及交流阻抗法对 PANI/MnO₂ 的电学性能进行表征。在研究过程中发现, PANI/MnO₂ 复合材料的电化学性能虽有一定的改善, 但其比容量仍有一定的提升空间, 在今后工作中需要对实验做进一步的补充、完善; 电极材料的比容量提升的空间还很大, 可设计采用多样结构的 PANI 和具有更高比电容优势的金属氧化物进行复合, 从而提高复合电极的整体性能。

参考文献

- [1] 梁晓玉, 李长存, 周倩婕, 等. MnO₂ 纳米簇修饰 PANI 复合材料的制备及其超级电容性能[J]. 江西科技师范大学学报, 2017(6): 8-13.
- [2] Hassan M, Reddy K R, Haque E, et al. Hierarchical assembly of graphene/polyaniline nanostructures to synthesize free-standing supercapacitor electrode[J]. Composites Science & Technology, 2014, 98(16): 1-8.
- [3] Yang T S, Lin H, Zheng X R, et al. Tailoring pores in graphene-based materials: from generation to applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(32): 16537-16558.
- [4] 殷全帅. 聚苯胺-碳纳米纤维复合薄膜的制备及热电性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.

(下转第 148 页)