

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.018

植酸掺杂聚吡咯制备及电化学性能

杨颖¹, 谢国元²

[1. 奇瑞商用车(安徽)有限公司, 安徽芜湖 241001; 2. 南京鸿瑞塑料制品有限公司, 南京 211178]

摘要: 采用植酸作为掺杂剂, 通过原位化学氧化聚合制备植酸掺杂聚吡咯, 并利用扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)仪表征其表面形貌与结构, 利用循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)、交流阻抗(EIS)测试其电化学性能。FTIR结果表明, 植酸与吡咯单体间的多重氢键及 $\pi-\pi$ 相互作用有利于导电聚吡咯的成功聚合及有序生长。吡咯单体与植酸的比例最终影响掺杂聚吡咯的微观结构及性能。SEM与XRD结果表明, 当吡咯: 植酸的物质的量之比为3:1时, 掺杂聚吡咯(Pyp3)表现为亚微米球相连的三维网络结构与良好的链规整性, 这有利于其电化学性能的提高。利用GCD曲线计算其比电容可达265 F/g, 与纯聚吡咯(153 F/g)相比有较大幅度提高, CV与EIS测试表明, 与纯聚吡咯相比, Pyp3表现出更理想的超电容特性。

关键词: 植酸; 聚吡咯; 掺杂; 电化学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)07-0095-05

Preparation and Electrochemical Performance of Phytic Acid Doped Polypyrrole

Yang Ying¹, Xie Guoyuan²

[1. Chery Commercial Vehicle (Anhui) Co. Ltd., Wuhu 241001, China; 2. Nanjing Hongrui Plastic Products Co. Ltd., Nanjing 211178, China]

Abstract: The phytic acid doped polypyrrole was prepared by in situ chemical oxidation polymerization method by using phytic acid as dopant. The surface morphology and structure were investigated by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The electrochemical performances were studied by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). FTIR results indicate that the multiple hydrogen bonds and $\pi-\pi$ interactions between phytic acid and pyrrole monomer facilitate the successful polymerization and ordered growth of polypyrrole. The ratio of pyrrole to phytic acid influences the structure and property of the polypyrrole. The results of SEM and XRD demonstrate that as the ratio of pyrrole to phytic acid is 3:1, doped polypyrrole (Pyp3) with ordered molecular chains shows three dimensional network constructed by sub-microspheres, which facilitates the improvement of electrochemical performances. The specific capacitance of doped polypyrrole calculated from the GCD curves has been improved (265 F/g) compared with that of pristine polypyrrole (153 F/g). The CV and EIS testing results show that compared with pristine polypyrrole, Pyp3 exhibited more ideal supercapacitive performance.

Keywords: phytic acid; polypyrrole; doping; electrochemical performance

作为一种新型的绿色储能器件, 超级电容器以其高的功率密度、循环稳定性及可实现快速充放电、安全性高等优点^[1], 在电动汽车、新能源发电、航空航天、国防科技等领域具有广阔的应用前景。电极材料作为超级电容器的重要组成部分, 是影响超级电容器性能和生产成本的关键因素^[2]。目前用于制备超级电容器的电极材料主要分为碳材料(碳纳米

管、石墨烯、活性炭等)^[3-4], 金属氧化物^[5]、导电聚合物三大类^[6-8]。

以导电聚合物作为电极材料的准电容虽具有较高的理论比电容, 导电聚合物主要包括聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩及其衍生物。导电聚合物的导电性能的掺杂结构决定其导电性能, 从而影响其作为超级电容器电极材料的电化学性能。与

通讯作者: 杨颖, 高级工程师, 研究方向为汽车新材料 E-mail: yangying1@mychery.com

收稿日期: 2020-04-11

引用格式: 杨颖, 谢国元. 植酸掺杂聚吡咯制备及电化学性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7): 95-99.

Yang Ying, Xie Guoyuan. Preparation and electrochemical performance of phytic acid doped polypyrrole[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7): 95-99.

无机小分子酸相比,大分子质子酸的掺杂更利于导电聚合物分子链上的电荷离域化,从而获得更高的电导率^[9-10]。K. Y. Shi等^[11]利用具有高荷质比的4,5-二羟基-1,3-苯磺酸(Tiron)在Ni片上利用电化学沉积方法制备PPy膜,Tiron掺杂可使PPy膜与Ni片紧密结合,表现出良好的电化学活性。Y. F. Tian等^[12]采用小共轭分子蒽醌羧酸作为掺杂剂,研究了掺杂和未掺杂的PANI样品的薄膜形态。结果表明,掺杂可增强导电/非导电区域之间的电子转移,其可作为太阳能电池的阳极缓冲层。S. C. Qu等^[13]则将共轭分子9-蒽甲酸用作掺杂剂,用电化学方法制备了掺杂的PANI膜。结果表明,与未掺杂PANI膜作为缓冲层的太阳能电池相比,其电导率提高,转换效率提高了50%。Y. J. Wang等^[14]采用含亲水性官能团的质子酸(含齐聚乙氧基的酸性磷酸酯)掺杂PANI,所得的导电聚苯胺水溶液成膜后电导率达 10^{-1} S/cm。Z. Li等^[15]利用聚苯乙烯磺酸盐掺杂聚(3,4-乙撑二氧噻吩),该膜表现出1400 S/cm的电导率PSS膜在0.4 A/g的电流密度下可提供120 F/g的比电容。

植酸也称为环己六醇磷酸酯,其环保无毒,是一种天然的有机磷酸化合物。植酸结构中丰富的磷酸根基团赋予其良好的掺杂特性。将植酸对PPy进行掺杂并探讨其微结构与电化学性能的关系,目前还鲜有报道。笔者利用植酸作为掺杂剂制备了不同比例的掺杂复合材料,利用植酸丰富的含氧基团与吡咯的多重氢键作用一方面诱导PPy链的生长,调控构筑PPy的微结构;另一方面,利用植酸的磷酸根负离子对PPy进行有效掺杂,提高其导电性能的同时实现电化学性能的提升。

1 实验部分

1.1 主要原材料

植酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

吡咯:分析纯,山东西亚化学股份有限公司;

过硫酸铵:分析纯,天津市北辰方正试剂厂;

乙醇:分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

磁力搅拌器:85-1型,上海志威电器有限公司;

电子天平:FA2004B型,上海精密实验仪器公司;

超声波清洗器:KQ-100B型,昆山市超声仪器有限公司;

循环水式真空泵:SHZ-D(Ⅲ)型,上海志威电

器有限公司;

真空干燥箱:DZ-1BCⅡ型,上海志威电器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet380型,赛默飞世尔科技公司;

扫描电子显微镜(SEM):Nova Nano SEM 450型,赛默飞世尔科技公司;

X射线衍射(XRD)仪:Ultima IV型,日本Rigaku公司;

四探针测试仪:SDY-5型,广州四探针科技公司;

蓝电测试系统:LANHE CT2001A型,武汉市蓝电电子股份有限公司;

电化学工作站:Parstat2273型,美国普林斯顿公司。

1.3 纯PPy的制备

取70 μ L(1 mmol)吡咯单体放入烧杯中,再加入20 mL去离子水,超声分散使其混合均匀。后将过硫酸铵水溶液(1 mmol溶于5 mL水中)缓慢加入到烧杯中,控制滴加时间在5 min左右,同时磁力搅拌24 h后停止反应,将所得反应液抽滤,所得固体分别用无水乙醇和去离子水反复洗涤,然后在60℃干燥24 h可得黑色的PPy。

1.4 植酸掺杂PPy的制备

取吡咯单体与植酸的物质的量之比分别为1:1,3:1,5:1,分别记为Pyp1, Pyp3与Pyp5。即当吡咯取70 μ L(1 mmol)时,植酸分别取0.666, 0.222, 0.133 g,首先将植酸溶于20 mL去离子水,超声分散均匀后,再向溶液中加入70 μ L(1 mmol)吡咯单体,在搅拌条件下向其中缓慢加入过硫酸铵水溶液(1 mmol溶于5 mL水中),控制滴加时间在5 min左右,同时在磁力搅拌器上反应24 h。将所得反应液抽滤,所得固体用乙醇和去离子水反复淋洗,在60℃下干燥24 h,得植酸掺杂PPy。

1.5 性能测试

FTIR表征:溴化钾压片,分辨率为4 cm^{-1} 。

SEM观察:测试前镀铂金,观察表面并拍照。

XRD测试:铜靶, $\lambda=0.1541$ nm。

室温电导率的测定:将PPy样品经压片成型后(成型片的直径为12.7 mm,压力为20 MPa),利用四探针测试仪,采用四电极法测定室温电导率。

恒电流充放电测试:利用蓝电测试系统来测试该材料的比电容。该体系为三电极系统,其中Pt片

和饱和甘汞电极 (SCE) 分别用作对电极和参比电极。取 5 mg 的 PPy 和 0.9 mg 的乙炔黑混合均匀,滴加 1~2 滴聚四氟乙烯,将该混合物压制在石墨电极上制备工作电极。电解质为 1 M KCl。

循环伏安 (CV) 测试: 扫描范围 $-0.7 \sim -0.3$ V, 扫速为 10 mV/s。

电化学交流阻抗 (EIS) 测试: 测试频率为 0.01~100 kHz, 振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 复合材料 FTIR 表征

纯 PPy, Pyp1, Pyp3 与 Pyp5 的 FTIR 谱图如图 1 所示, 纯 PPy 在 1561 cm^{-1} 和 1467 cm^{-1} 左右的吸收峰分别对应对称与反对称吡咯环的伸缩振动峰, 位于 1204 cm^{-1} 附近的峰为 C—N 键的伸缩振动峰, 在 929 cm^{-1} 处出现了 =C—H 键的面外振动峰^[16]。Pyp1 和 Pyp3 中的 FTIR 中 (图 1b, 图 1d), C—N 键的伸缩振动峰由 1204 cm^{-1} 分别红移至 $1179, 1185\text{ cm}^{-1}$, 这可能是由于植酸中丰富的 —OH 与 C—N 间形成多重氢键的缘故。纯 PPy 中位于 929 cm^{-1} 附近 =C—H 的吸收峰在 Pyp3 中红移至 904 cm^{-1} 处, 这是 P=O 与 =C—H 间的共轭效应所致。值得一提的是, 植酸掺杂 PPy 中均显示了 PPy 特征峰, 表明 PPy 在植酸的掺杂下成功聚合。

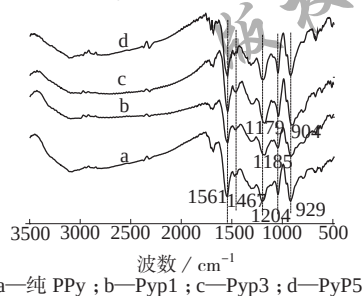


图 1 纯 PPy, Pyp1, Pyp3, Pyp5 的 FTIR 谱图

2.2 植酸掺杂 PPy 的形貌表征

图 2 为 PPy 及植酸掺杂 PPy 的 SEM 照片。由图 2a 可见, 纯 PPy 的表面形貌为无规颗粒状结构, 颗粒尺寸为 500~700 nm, 这些亚微米颗粒相互堆积, 形成数微米的聚集体, 这种颗粒的堆积使纯 PPy 形成以大孔为主的孔隙结构, 不利于其导电性能及电化学性能的提高。经过植酸掺杂后的 PPy 的颗粒尺寸明显变小 (如图 2b~图 2d), 颗粒尺寸为 200~400 nm, 而且 PPy 颗粒之间的团聚堆积现象明显减少, 三种植酸掺杂 PPy 中, Pyp1 与 Pyp5 中的 PPy 颗粒显示出松散的分离结构, 其电导率分别为 0.03, 0.52 S/cm, 这不利于复合材料导电通路的形成, 而

Pyp3 中的亚微米 PPy 颗粒之间相互搭接, 形成典型的三维网路结构, 其电导率为 8.5 S/cm, 比未掺杂 PPy (4.3×10^{-3} S/cm) 高 4 个数量级。这说明植酸的引入量过多或过少均不利 PPy 获得良好的 3D 网络结构。与纯 PPy 相比, Pyp3 孔径明显减小, 表现出明显的分级多孔结构, 这种独特的多孔结构将有利于电解质/电子的快速扩散/传输, 从而利于其作为超级电容器电极材料电化学性能的提高。

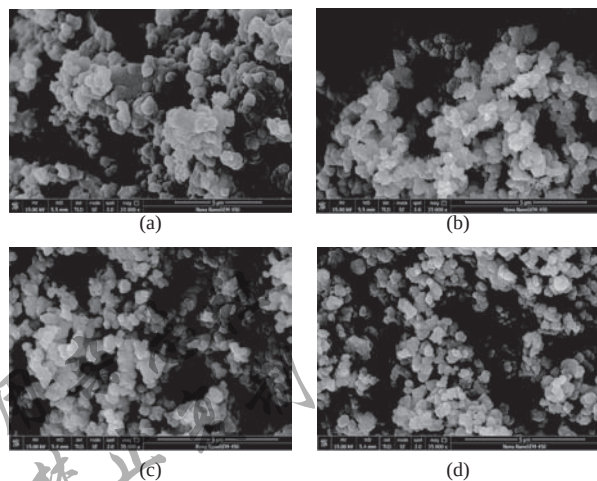


图 2 纯 PPy, Pyp1, Pyp3, Pyp5 的 SEM 照片

2.3 复合材料的 XRD 表征

纯 PPy, Pyp1, Pyp3 与 Pyp5 的 XRD 图如图 3 所示。从图 3 可以看出, 位于 $2\theta=22^\circ$ 左右出现一宽的弥散的衍射峰, 表明 PPy 分子链为无定形结构。当利用植酸进行掺杂后, 位于 $2\theta=22^\circ$ 左右的衍射峰的强度增大, 而且 Pyp1, Pyp3 与 Pyp5 在 $2\theta=17^\circ$ 左右出现一新的衍射峰, 这表明植酸的引入可能有利于 PPy 分子链的有序生长。

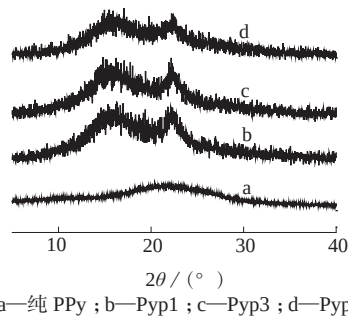


图 3 纯 PPy, Pyp1, Pyp3, Pyp5 的 XRD 图

2.4 植酸掺杂 PPy 的电化学性能

植酸掺杂 PPy 在超级电容器电极材料中的潜在应用可通过恒电流充放电、CV 技术进行测试。图 4 给出 PPy, Pyp1, Pyp3 与 Pyp5 在 0.5 A/g 的充放电曲线。从图 4a 可以看出, 纯 PPy 及复合材料

的充放电曲线几乎为直线并且呈典型的对称三角形形状。具体的比电容可参照式(1)进行计算:

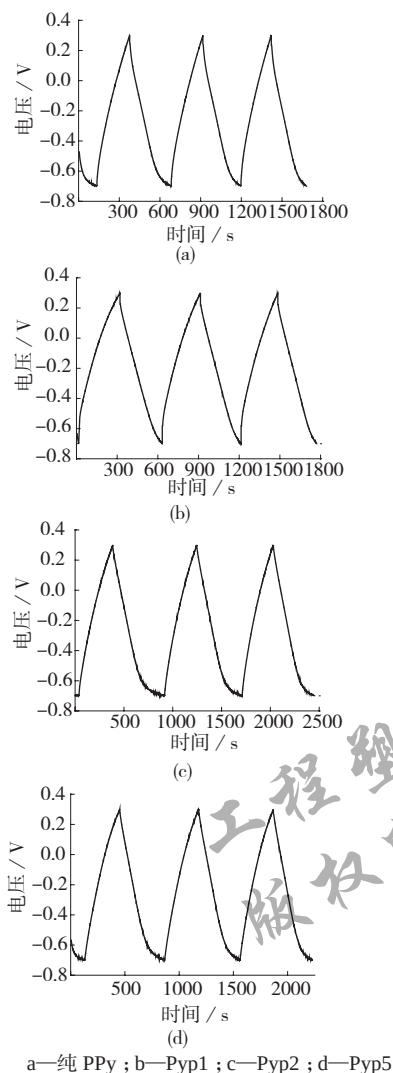


图4 纯PPy, Pyp1, Pyp3, Pyp5的恒电流充放电曲线

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

式中: C ——比电容;

I ——恒定电流;

Δt ——放电时间;

ΔV —— t 时间内的电压降;

m ——工作电极中活性物质的质量。

计算得到 PPy, Pyp1, Pyp3 和 Pyp5 的比电容分别为 153, 155, 265 F/g 和 208 F/g。显然,过多的植酸的引入(吡咯:植酸=1:1)不利于 PPy 比电容的提高。而 Pyp3(吡咯:植酸=3:1)的三维多孔结构有利于离子渗透及界面电荷的传输,其比电容可达 265 F/g。继续减少植酸的引入量,则不利于 PPy 比电容的进一步提高。因此,在所有掺杂 PPy 中 Pyp3 可获得最高的比电容,其作为超级电容

器电极材料显示出良好的优越性。为了进一步探讨其电化学性能,对 Pyp3 进行了循环伏安与交流阻抗测试,并与纯 PPy 做对比。

图5为纯 PPy 与 Pyp3 的 CV 曲线,扫描速度为 10 mV/s,电位区间为 -0.7~0.3 V,电解质为 1M KCl。

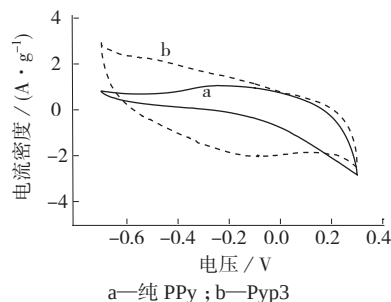


图5 纯PPy, Pyp3的CV曲线图

纯 PPy 的 CV 曲线偏离矩形,与之形成鲜明对比的是, Pyp3 的 CV 曲线形状则接近于矩形,表明其具有较理想的电容行为。结果表明,与纯 PPy 相比, Pyp3 表现出更好的电荷传输行为以及离子响应。从图5还可以看出, Pyp3 表现出高的峰电流强度,表明在同一扫速下,与纯 PPy 相比 Pyp3 具有更高的比电容,这与充放电的结果一致。交流阻抗可用来研究电极/电解质界面的电导率,结构以及电荷传输性能。图6为 PPy 与 Pyp3 的交流阻抗谱图。图中 Z' 为阻抗实部, Z'' 为阻抗虚部。从图6可以看出,交流阻抗曲线由三部分构成:高频区、中频区和低频区。在高频区,通过高频区阻抗曲线与零基线的交点可以估算电极材料的内阻(R_s)^[17]。Pyp3 和 PPy 的 R_s 均小于 1 Ω , 两者低的 R_s 归因于电极与电解质间低的欧姆电阻。在中频区,曲线有一圆弧,它的直径反映的是由于离子或电子迁移阻抗造成的传荷电阻(R_{ct})。

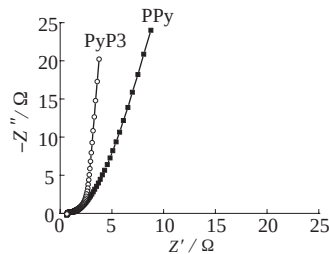


图6 纯PPy, Pyp3的交流阻抗谱图

由图6可见, Pyp3 与 PPy 均表现出小的传荷电阻。低频区曲线的斜率在 45°~90°, 对应于介于 Warburg 扩散与理想电容离子扩散间的离子扩散机理,在理想电容器中表现为接近 90° 的直线^[18]。明显地,与 PPy 相比, Pyp3 的低频区的直线斜角更接

近 90°,说明, Pyp3 表现出理想电容器的特性。

3 结论

采用化学氧化聚合法,将吡咯单体与植酸在氧化剂的存在下进行聚合制备得到植酸掺杂 PPy,研究了植酸与吡咯的不同配比对复合材料的结构及电化学性能的影响。结果表明,吡咯与植酸的物质的量之比太低 (1 : 1) 或太高 (5 : 1) 均不利于植酸掺杂聚吡咯电化学性能的提高。当吡咯与植酸的物质的量之比为 3 : 1 时, Pyp3 表现为亚微米球相互搭接的 3D 网络结构, PPy 的分子链有较高的规整性,其主要归因于 PPy 与植酸间的多重氢键及共轭效应。Pyp3 作为超级电容器电极材料比电容为 265 F / g,比纯 PPy 的 153 F / g 高,具有更为理想的超电容特性。

参考文献

- [1] 牧伟芳,蔡克迪,金振兴,等. 超级电容器的应用与展望 [J]. 炭素, 2010(1):42-45,37.
Mu Weifang, Cai Kedi, Jin Zhenxing, et al. Applications and prospect of a supercapacitor[J]. Carbon, 2010(1):42-45, 37.
- [2] 李艳梅,郝国栋,崔平,等. 超级电容器电极材料研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2020, 37(1):17-33.
Li Yanmei, Hao Guodong, Cui Ping, et al. Research progress of electrode material for supercapacitor[J]. Chemical Industry and Engineering, 2020, 37(1):17-33.
- [3] Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. Nano Lett, 2008, 8(1):323-327.
- [4] Ke Q, Liu Y, Liu H, et al. Surfactant-modified chemically reduced graphene oxide for electrochemical supercapacitors[J]. RSC Adv, 2014, 4(50):26 398-26 406.
- [5] Wang X, Hu J, Liu W, et al. Ni-Zn binary system hydroxide, oxide and sulfide materials:synthesis and high supercapacitor performance[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(46):23 333-23 344.
- [6] Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. J Power Sources, 2011, 196(1):1-12.
- [7] Zheng W, Lyu R, Na B, et al. Nanocellulose-mediated hybrid polyaniline electrodes for high performance flexible supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(25):12 969-12 976.
- [8] Meng Q, Cai K, Chen Y, et al. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials[J]. Nano Energy, 2017, 36:268-285.
- [9] Liao Y Z, Strong V, Chian W, et al. Sulfonated polyaniline nanostructures synthesized via rapid initiated copolymerization with controllable morphology, size, and electrical properties[J]. Macromolecules, 2012, 45:1 570-1 579.
- [10] Sydulu S B, Palaniappan S, Srinivas P. Nafiber polyaniline containing long chain and small molecule dopants and carbon composites for supercapacitor[J]. Electrochim Acta, 2013, 95:251-259.
- [11] Shi K Y, Zhitomirsky I. Influence of current collector on capacitive behavior and cycling stability of tiron doped polypyrrole electrodes[J]. J Power Sources, 2013, 240:42-49.
- [12] Tian Y F, Tan F R. Preparation and characterization of anthracenecarboxylic acid doped polyaniline thin films[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 32:1 060-1 067.
- [13] Qu S C, Tan F R, Zhang W F, et al. Conjugated molecule doped polyaniline films as buffer layers in organic solar cells[J]. Synthetic Metals, 2013, 178:18-21.
- [14] Wang Y J, Wang X H, Li J, et al. Conductive polyaniline / silica hybrids from solgel process[J]. Advanced Materials, 2001, 13(20):1 582-1 585.
- [15] Li Z, Ma G, Ge R, et al. Free-standing conducting polymer films for high-performance energy devices[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(3):979-982.
- [16] Li J F, Yan J W. Excellent adsorption and desorption characteristics of polypyrrole / TiO₂ composite for methylene blue[J]. Applied Surface Science, 2012, 19:7 299-7 305.
- [17] Kalpana D. Recycled waste paper —A new source of raw material for electric double-layer capacitors[J]. J Power Sources, 2009, 190:587-591.
- [18] Conway E. Electrochemical supercapacitors:scientific fundamentals and technological applications[M]. New York:Kluwer Academic Plenum Publisher, 1999.

(上接第 94 页)

- Song Yuhuan. Practical manual for design of plastic injection mold[M]. Beijing:Aviation Industry Press, 2010.
- [8] 屈华昌. 塑料模设计 [M]. 北京:机械工业出版社, 2014.
Qu Huachang. Design of plastic mold[M]. Beijing:Machinery Industry Press, 2014.
- [9] 翁其金. 冷冲压与塑料成型工艺与模具设计 [M]. 北京:机械工业出版社, 2011.
Weng Qijin. Cold stamping and plastic forming technology and die design[M]. Beijing:Machinery Industry Press, 2011.
- [10] 胡世光. 板料冷压成形原理 [M]. 北京:国防工业出版社, 2015.

Hu Shiguang. Principle of sheet metal cold pressing forming[M]. Beijing:Defense Industry Press, 2015.

- [11] 谢黎明,邹栋林,孟玉喜. 接插件端子多工位级进模设计 [J]. 锻压技术, 2007, 32(4):44-48.
Xie Liming, Zou Donglin, Meng Yuxi. Design of multi-station progressive die for connector terminals[J]. Forging Technology, 2007, 32(4):44-48.
- [12] 刘占军. 接插件端子多工位级进模设计 [J]. 锻压技术, 2008, 33(1):96-98.
Liu Zhanjun. Design of multi-station progressive die for connector terminals[J]. Forging Technology, 2008, 33(1):96-98.