

A Study on the Properties of Self-Assembled Polypyrrole Film

Qing-hao Yang¹, Jun Lin², Xiao-gang Wang¹

¹ College of Material Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology Xi'an 710054 P.R.China

² Dongguan Keguang Industry Co.,Ltd, Dongguan 532880 P.R.China

Email: Yangxjtu@hotmail.com

Abstract: The interfacial oxidization polymerizations were used in this paper for preparing functional polypyrrole films. and the influence of surfactant, temperature, oxidant on the structure and properties of polypyrrole were studied by FTIR, SEM and cyclic voltammetry test. Then by assembling pseudo capacitor electrode, the capacitance of them were reviewed. Result showed:By using ferric chloride as oxidant, Tween-80 as surfactant and p-toluene sulphonic acid as dopant, the self-assembled functional polypyrrole film with three dimensional network structure and super pseudo capacity can be yielded at 0°C, the specific capacitance is 261F/g.

Keywords: interfacial polymerization; PPy; supercapacitor; self-assembly

自组织界面聚合聚吡咯膜性能研究

杨庆浩¹, 林俊², 王晓刚¹

¹ 西安科技大学材料学院 西安 中国 710054

² 东莞科光实业有限公司 东莞 中国 532880

Email: Yangxjtu@hotmail.com

摘要: 本文采用界面聚合法制备了聚吡咯功能膜, 以红外、SEM、循环伏安(CV)等方法研究了不同反应条件和反应物对功能膜结构与性能的影响, 并以之制造赝电容电极, 考察了其电容特性。结果表明: 以 FeCl₃ 为氧化剂, 吐温 80 为表面活性剂, 对甲苯磺酸(TSA)为掺杂剂, 0°C下制备的聚吡咯功能膜具有自组织的三维网状结构, 氧化还原赝电容特性较佳, 比电容可达 261F/g。

关键词: 界面聚合法; 聚吡咯; 超级电容器; 自组织

1 引言

新型储能材料和储能装置是可再生清洁能源开发的基础, 超级电容器(Supercapacitor)是其中较为理想的选择之一; 本征型导电高分子材料电导率可变, 综合了半导体和高聚物特点, 价格便宜, 应用前景广阔^[1-6]。聚吡咯(PPy)导电性能优良, 电导率高达 103S/cm, 合成方法众多, 掺杂过程可逆, 单体毒性低、易合成、稳定性好, 是深受关注的氧化还原型赝电容型超级电容器电极材料之一, 如 V.Khomenko 等^[7]用直接化学氧化法合成了 PPy/CNTs, 比电容为 200 F/g, 更有学者制备了 200~330F/g 的 PPy 电极材料^[8-9]。本文采用界面聚合的方法, 通过调节反应物的组成和反应条件, 制备了

具有较高质量比容量的聚吡咯功能膜, 并研究了其电化学容量特性, 探讨了其自组织特性。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

吡咯(py), 对甲苯磺酸, 十二烷基苯磺酸, 无水乙醇, 国药集团化学试剂有限公司; 三氯化铁, 天津市巴斯夫化工; 过硫酸铵(APS), 西安化学试剂厂; 司班 80, 吐温 80, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 盐酸, 分析纯, 西安市西新精细化工厂; 均为分析纯。PTEF 乳液(60%), 四川晨光化工研究院。吡咯使用前加锌粉二次蒸馏。

FTIR 测试采用北京瑞利 WQF-310 傅里叶变换红外光谱仪, 循环伏安测定采用美国 PrincetonApplied

陕西省“13115”科技创新工程重大科技产业化项目资助项目
(编号 2007ZDKG-46)

Research 公司 Model263 型恒电流/电位仪；SEM 分析采用日本电子 JSM6460LV 扫描电子显微镜。

2.2 吡咯界面氧化法聚合

按表 1 的配方，将吡咯单体溶解于三氯甲烷中，制成吡咯溶液。将一定量氧化剂和表面活性剂溶于 100ml 去离子水中，制成氧化剂溶液。保温，用玻璃棒引流将氧化剂溶液缓慢滴入吡咯溶液内，密闭反应 8h。反应结束后，移除氧化剂溶液，可得 PPy 膜。将 PPy 膜用 5wt% 氨水、蒸馏水、乙醇多次洗涤，真空 60℃ 下干燥 8 小时，即得脱掺杂 PPy 功能膜。

Table 1. The experimental formula of pyrrole interfacial polymerization

表 1 吡咯界面聚合实验配方

	py	三氯甲烷	FeCl ₃	APS	吐温 80	司班 80	T/℃
1 [#]	2	100ml	8.13	0	0	0	25
2 [#]	2	100ml	0	13.7	0	0	25
3 [#]	2	100ml	8.13	0	0.2	0	25
4 [#]	2	100ml	8.13	0	0	0.2	25
5 [#]	2	100ml	8.13	0	0	0	0
6 [#]	2	100ml	8.13	0	0.2	0	0
7 [#]	2	100ml	0	13.7	0	0	0
8 [#]	2	100ml	0	13.7	0	0.2	0

2.3 聚吡咯膜的掺杂

配置 1mol/L 的 TSA 溶液，将制备的功能膜静置其中 24h。提出，用去离子水清洗三次。置 60℃ 下恒温真空干燥箱 8h，即得 TSA 掺杂的聚吡咯功能膜。

2.4 聚吡咯功能膜电容特性测试

将聚吡咯薄膜剪成 1×1cm² 大小，以 Nafion[®] 粘结于玻璃炭黑电极表面，制成聚吡咯薄膜测试电极。以测试电极为工作电极，饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极，铂电极为辅助电极。以 0.5mol/L 的硫酸溶液为电解液，于 25℃ 下采用循环伏安法测试聚吡咯膜的电容特性。

电极材料的电容按公式 (1) 计算^[10]：

$$C = \int \frac{I}{m\nu} dV \quad (1)$$

其中 C 为比电容 (F/g)，I 为扫描电流之差 (A)，ν 为电势扫描速度 (mV/s)，m 为电极活性材料质量 (g)。

3 结果与讨论

3.1 氧化剂的影响

图 1 为分别以三氯化铁和过硫酸铵 (APS) 为氧化剂时，界面氧化合成聚吡咯薄膜的红外光谱图，中两条曲线特征峰基本一致。其中 1458cm⁻¹ 对应吡咯环上 C=C 的伸缩振动，1463cm⁻¹ 对应吡咯环上 C-N 的伸缩振动，1310cm⁻¹ 为 C-N 弯曲振动吸收峰，3127cm⁻¹ 为吡咯环上饱和 H 的伸缩振动峰，3340cm⁻¹ 处为 N-H 的伸缩振动峰，1050cm⁻¹ 为吡咯环的特征吸收峰。不同氧化剂对制备的 PPy 膜结构几乎没有影响，但无论采用何种氧化剂，制备的聚吡咯膜都较脆，自支撑性都较差。

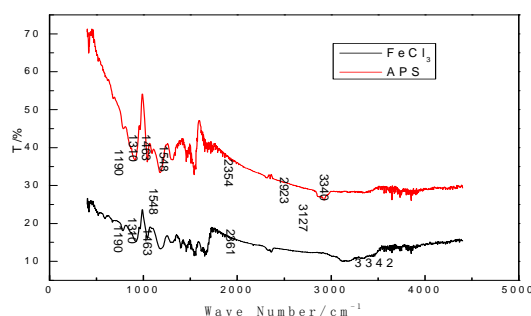


Figure1. FTIR curves of the samples prepared by various oxidant

图 1 不同氧化剂制备 PPy 的红外图谱

3.2 反应温度的影响

图 2 是 1[#] 试样的循环伏安测试结果，其循环伏安下的行为接近方型，且氧化-还原过程的对称性较好，表征其具有良好的赝电容特性。进一步获得不同条件下制备的各聚吡咯功能膜试样的电容性能循环伏安测试结果，按照公式 (1) 计算其质量比电容，列于表 2。

Table 2. The specific capacitance of different samples (F/g)

表 2 不同试样的比电容值 (F/g)

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
比电容	78	86	125	182	142	261	165	136

表 2 表明，低温条件下的界面聚合较常温条件下生成的聚吡咯薄膜的电容性能更好一些。这与低温下聚吡咯聚合时速度比较慢，所形成 PPy 共轭结构比较规整，聚合物中存在的缺陷少，容易发生掺杂和脱掺杂行为，掺杂后具有更高的电导率有关。图 3 的 SEM 中低温制备的聚吡咯膜网格更致密，孔径更小，也印

证了这一分析。

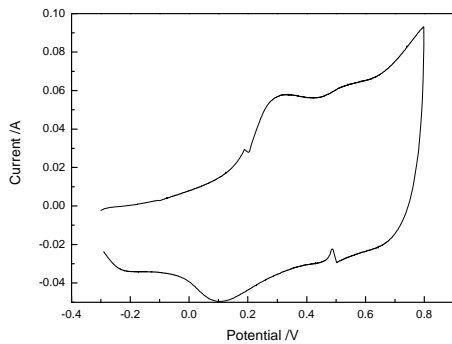


Figure 2. CV curves of self-assembled sample 6#
(25°C, 0.5mol/L H₂SO₄)

图 2 6# 自组织膜循环伏安测试结果 (25°C, 0.5mol/L H₂SO₄)

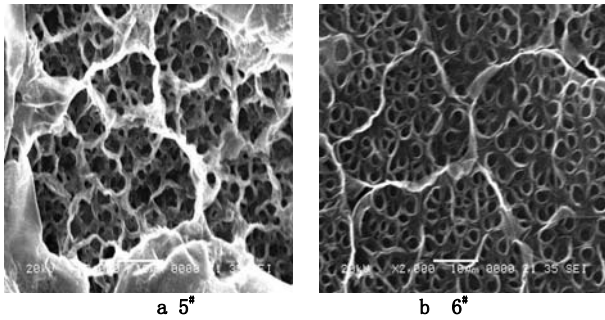


Figure 3. SEM of sample 5# and 6#
图 3. 试样的 SEM 图

3.3 表面活性剂的影响

表 2 中可见, 制备的聚吡咯功能膜具有极高的比电容值, 这与界面氧化聚合生成 PPy 膜的纯度高有关; 加入不同的表面活性剂, 聚吡咯膜的电容性会发生改变; 以吐温 80 作为表面活性剂制备的聚吡咯功能膜比电容更大。

图 4 分别是加入表面活性和不加入表面活性剂制备的聚吡咯功能膜的 SEM 图, 以三氯化铁为氧化剂制备的聚吡咯, 表面形貌为颗粒状堆积, 加入表面活性剂后, 可以明显改变导电高分子特有的珊瑚状结构, 实现聚合物微观结构上的有序堆积, 实现自组织。这种结构极其有利于正负离子电荷的嵌入, 有助于形成稳定的导电通路和储能系统, 提升聚吡咯功能膜的氧化-还原赝电容特性, 特别是在 6# 试样, 在各种因素的综合影响下, 实现了 261F/g 的较高赝电容容量。

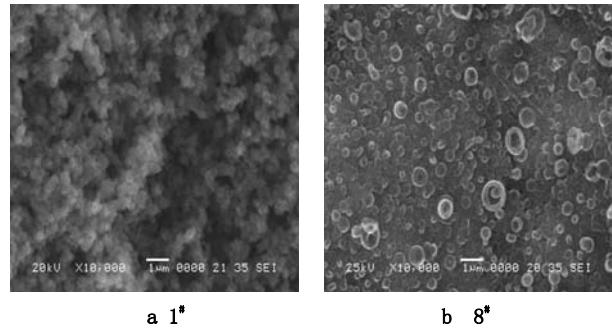


Figure 4. SEM of sample 1# and 8#
图 4. 试样的 SEM 图

结合图 3 分析, 明显可见, 吐温类表面活性剂 (聚氧乙烯 80 山梨醇酐单油酸酯) 的加入, 可以实现聚吡咯功能膜自纳米级向宏观尺度上逐渐放大的三维网格状结构, 这与吐温具有更高的 HLB 值, 可溶于水, 有助于形成 Q/W 型的微结构, 吡咯单体沿这一微结构有序自组织生长有关。

3.4 反应时间的影响

图 5 是界面聚合制备的聚吡咯膜厚度与反应时间的关系, 可见随着反应时间的延长, 聚吡咯膜的厚度逐渐增加, 表面活性剂的加入, 其乳化作用将使油/水界面更容易形成反应层, 提高反应的速率, 提升聚吡咯膜的生长速度并改变其生长规律, 使得反应初期受时间影响比较大, 后期就相对趋于稳定。

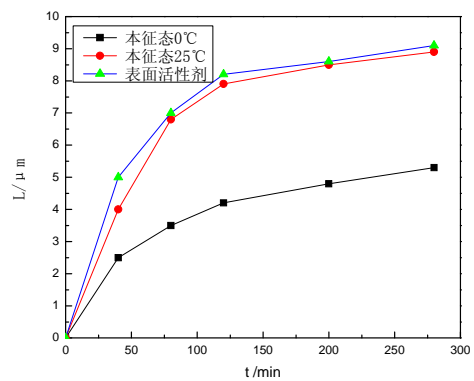


Figure 5. The relation of film thickness and reaction time
图 5. 成膜厚度与时间的关系

4 结论

(1) 通过界面氧化法合成聚吡咯功能膜, 氧化剂的影响不大, 表面活性剂的加入对膜的表面形态结构有较大的影响。加入吐温 80 表面活性剂, 可以制备具有空间三维孔状的薄膜电极材料, 加入司班 80, 可以合成出具有纳米面包圈结构的薄膜电极材料。

(2) 以 FeCl_3 为氧化剂较以过硫酸铵为氧化剂合成出 PPy 膜表面更粗糙。但比电容值更大; 温度对 PPy 膜结构有影响。低温下制备的 PPy 膜更致密、孔径更均匀、比电容更高。

(3) 控制 FeCl_3 的浓度为 0.10mol/L 时, 保持温度在 0°C , 以吐温 80 为表面活性剂, 可以制备比电容高达 261F/g 的三位网状自组织 PPy 功能膜电极材料。

References (参考文献)

- [1] Xiangping Meng, Yan Gao. Electric Systems Analysis [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004. 3-21.
- [2] Kotz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2000,45:2483-2498.
- [3] Zhen Fan. Study on Preparation and Capacitive Properties of the Electrode Materials for Electrochemical Capacitors[D]. Changsa: Hunan University.2008(Ch).
樊桢. 电化学电容器电极材料的制备及其电容性能研究[D].长沙: 湖南大学.2008.
- [4] Wenbao Zhang, Guoqing Wang. Electrochemical capacitors in developing[J]. *Chinese Battery Industry*, 2006, 11:42~49(Ch).
- [5] Woolf G. The supercap communication challenge[J]. *Batteries and Energy Storage Technology*, 2006, Winter: 107~183.
- [6] Bing Du. The Study of Conducting Polypyrrole and Its Composites Applied as Electrode Material of Supercapacitor[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University. 2009(Ch).
杜冰. 导电聚吡咯及其复合材料用作超级电容器电极材料的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2009.
- [7] Yuan A B, Zhang Q L. A novel hybrid manganese dioxide/activated carbon supercapacitor using lithium hydroxide electrolyte[J]. *Electrochem Commun*, 2006. 8: 1173~1178.
- [8] V.Khomenko, E.Frackowiak, F.Béguin. Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations[J], *Electrochim.Acta*. 2005,50:2499~2506.
- [9] Jie Wang, Youlong Xu, Xiaofei Sun, et al. Capacitance Properties of Porous Polypyrrole Thick Films Prepared Electrochemically by Multi-step Polymerization. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007,23(6):877~882(Ch)..
王杰, 徐友龙, 孙孝飞, 等. 多次聚合法制备多孔聚吡咯厚膜及其电化学容量性能[J]. 物理化学学报, 2007, 23(6): 877~882
- [10] Kun Ae Noha, Dong-Won Kim a, Chang-Soo Jin b, et. al.. Synthesis and pseudo-capacitance of chemically-prepared polypyrrole powder[J]. *Journal of Power Sources*. 2003,124:593~595.
- [11] Xiangliang Tian. Preparation, Characterization and Application to Supercapacitor of Carbon Nitride Nanomaterials[D]. Hefei: Hefei University of Technology 2009(Ch).
田相亮. 碳氮纳米材料的制备、表征及其在超级电容器中的应用[D].合肥: 合肥工业大学, 2009.