

生物质/聚吡咯复合材料的电化学性能研究

钟文斌[†], 王传志

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:在造纸行业中作为废液的木质素磺酸盐是一种含有甲氧基和酚羟基的生物质衍生物,由于具有可逆的氧化还原反应而提供赝电容.但木质素磺酸盐的导电性低,从而不能直接作为超级电容器电极.本文在含木质素磺酸钠(Lig)的体系中原位聚合吡咯(Py)制备了具有导电性能的木质素磺酸钠/聚吡咯复合材料(LP).通过扫描电镜(SEM)和傅里叶红外光谱(FTIR)测试对其形貌和结构进行表征.结果表明:当Lig与Py质量比为1:1和电流密度为1 A/g时,复合材料具有高的比电容(346.8 F/g),相比于单纯聚吡咯(PPy)的比电容提高了约50 F/g.而且当电流密度从1 A/g升高到10 A/g时,LP₁的倍率性能高达60.8%,比PPy提高了9.3%.在高电流密度10 A/g时,复合物LP₁经过1 000次恒电流充放电后仍保留了47%的电容值,表明复合物LP₁表现出好的循环稳定性.

关键词:木质素磺酸盐;聚吡咯;电化学

中图分类号:O631

文献标志码:A

Electrochemical Performance of Biopolymer/Polypyrrole Composite

ZHONG Wenbin[†], WANG Chuanzhi

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Lignosulfonate (Lig), a by-product of paper processing, is a biomass-derived compound including methoxy and phenolic functional groups, and it can generate pseudo capacitance by the redox reaction. However, it has a poor conductivity, limiting the application directly to supercapacitor electrode material. Herein, the good conductivity Lig/PPy composites were prepared by conducting polymer monomer (Pyrrole) via an in-situ polymerization under the Lig system. The morphology and structure were examined by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transformed infrared (FTIR). The effect of mass ratio of R_m (Lig : Py) on the electrochemical properties of the compound was reported. When the rational mass ratio of $R_m = 1 : 1$ was used, LP₁ had high capacitance of 346.8 F/g at 1 A/g. Lignosulfonate improved the specific capacitance by 50 F/g and 51.5 % to 60.8 % rate capability from 1 to 10 A/g. LP₁ showed a capacitance retention of about 47% after 1 000 cycles at current density of 10 A/g, which indicated the composite had a good cycle life.

Key words: lignosulfonate; polypyrrole; electrochemical

* 收稿日期:2018-03-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51473049), National Natural Science Foundation of China(51473049)

作者简介:钟文斌(1970—),男,湖南桃江人,湖南大学教授

[†] 通讯联系人, E-mail: wbzhong@hnu.edu.cn

超级电容器因具有功率密度高、循环寿命长和充放电速率快等特性引起诸多研究者的关注^[1-2]。超级电容器按照储能机理分为双电层电容器和法拉第准电容器(赝电容器)^[3-4]。双电层电容器是利用电极/电解液界面静电吸附来储存能量,因此它的储存量受到限制。而法拉第准电容器因电极材料内部和表面发生了可逆电化学反应而提供赝电容,使其具有较高的比电容。常见的赝电容的电极材料有导电聚合物和金属氧化物,然而金属氧化物因其具有较低的导电率^[5]、较低的循环寿命以及价格较贵等缺点,从而限制其在实际中的应用和研究。

导电聚合物,如聚吡咯,因制备简单、价格低廉、具有较高的导电率和能量密度等优点而备受关注。但当聚吡咯作为超级电容器的电极材料时,其倍率性能较差^[6]。木质素磺酸盐是一种纸浆工业的副产物,常被作为废液排出。木质素分子中含较多的甲氧基和酚羟基,在充放电过程中氢醌和醌基能发生可逆氧化还原反应而提供赝电容^[7-8]。但由于其导电率低而不能直接作为超级电容器电极,必须与导电材料复合。我们发现:当氧化石墨烯和木质素磺酸钠经水热反应后形成的木质素磺酸钠/石墨烯水凝胶具有优异的容量特性^[9]。

本文采用原位聚合法合成木质素磺酸钠/聚吡咯复合材料。探讨了不同配比合成的复合材料对电化学性能的影响,当磺酸钠与吡咯的质量比为 1:1 时,合成的复合物(LP₁)在电流密度为 1 A/g 时,最大的比电容可达 346.8 F/g。当电流密度从 1~10 A/g 时,LP₁ 的倍率性能为 60.8%,明显高于纯 PPy 的 51.5%。

1 实验部分

1.1 实验原料

吡咯(Py),质量分数为 99%,萨恩化学技术(上海)有限公司,经减压蒸馏 0 °C 储存备用;木质素磺酸钠(sodium ligninsulfonate 简称为 Lig) Borregaard LignoTech 公司;过硫酸铵(APS),AR 级,天津市恒兴化学试剂制造有限公司。

1.2 复合物(LP)的制备

取 0.8 g 木质素磺酸钠溶解在含 20 mL 蒸馏水的 100 mL 烧杯中,在搅拌和冰水浴的作用下滴入不同体积的吡咯(0.41 mL、0.82 mL 和 1.23 mL),木质素磺酸钠与吡咯的质量比($m_{\text{Lig}}:m_{\text{Py}}$)分别为 1:

0.5、1:1 和 1:2,合成的复合物分别命名为 LP_{0.5}, LP₁ 和 LP_{1.5},搅拌 30 min,再加入预冷的与吡咯摩尔比为 1 的 APS 水溶液;反应 12 h 后产物用蒸馏水浸泡,洗涤抽滤,然后冷冻干燥。纯聚吡咯的制备过程与上述步骤相同,但没有加入木质素磺酸钠,其命名为 PPy。

1.3 材料的表征和电化学测试

1.3.1 材料的结构表征

采用日本 Hitachi 公司 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)用于观察材料的形貌;采用日本岛津公司 IRAffinity-1 傅里叶红外光谱仪(FTIR)用于材料的红外分析,波数在 400~4 000 cm⁻¹。

1.3.2 材料的电化学测试

采用 CHI660c 电化学工作站(上海辰华责任有限公司)对合成材料的电化学性能进行表征。

1) 超级电容器涂覆电极的制备

涂覆电极的制备过程:将质量比为 1:1:8 的聚四氟乙烯、乙炔黑和活性物质混合均匀,均匀地涂覆在集流体不锈钢网上,置于 20 MPa 的压力下 5 min,取出电极放于 90 °C 烘箱内烘干称重。最后在 1 mol/L H₂SO₄ 电解液中浸泡 12 h。

2) 超级电容器电极材料的电化学测试和计算

采用铂电极(对电极)、饱和甘汞电极(参比电极)和工作电极组成三电极体系,采用窗口电压为-0.3~0.7 V 和 1 mol/L H₂SO₄ 溶液为电解质对材料进行电化学表征。运用了循环伏安法(CV)、恒电流充放电(GCD)和交流阻抗(EIS)方法进行测试。

超级电容器的质量比电容量(C_g , F/g)计算公式如下^[10]:

$$C_g = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

式中: m 为工作电极上活性物质的质量,g; ΔV 为窗口电压,V; I 为充放电电流,A; Δt 为放电时间,s。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为 LP₁ 复合物、PPy 和 Lig 的红外光谱图。对于 PPy 样品,在峰 1 597 cm⁻¹ 和 1 483 cm⁻¹ 的位置分别归属于吡咯环的对称和非对称的伸缩振动,在 1 325 cm⁻¹ 和 1 059 cm⁻¹ 位置的峰同为 C—H 键的面内伸缩振动;而 799 cm⁻¹ 处的峰为 C—H 键的面外伸缩振动^[11]。但在 1 195 cm⁻¹ 和 911 cm⁻¹ 的峰归结于聚吡咯的掺杂^[12]。在 Lig 的红外光谱图中,3 493 cm⁻¹

和 $1\,239\text{ cm}^{-1}$ 处对应两个很强的酚羟基吸收峰, 在 $3\,031\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,840\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,495\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,457\text{ cm}^{-1}$ 处归结为 C—O 单键的伸缩振动, 而在 $1\,065\text{ cm}^{-1}$ 是木质素磺酸钠中 S=O 键的伸缩振动. 在 LP_1 的红外光谱图中, 出现在 $3\,199\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,195\text{ cm}^{-1}$ 的峰是 Lig 的酚羟基的特征峰, 它们发生了红移, 在 $1\,065\text{ cm}^{-1}$ 处是 Lig 的 S=O 的振动峰; 而在 $1\,553\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,495\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为吡咯环的伸缩振动, 聚吡咯的掺杂态峰由 911 cm^{-1} 蓝移到 917 cm^{-1} [11]. 基于以上分析: 复合物 LP_1 的红外光谱图既含有 PPy 的特征峰又具有 Lig 的特征峰, 说明木质素磺酸钠和聚吡咯被成功地复合.

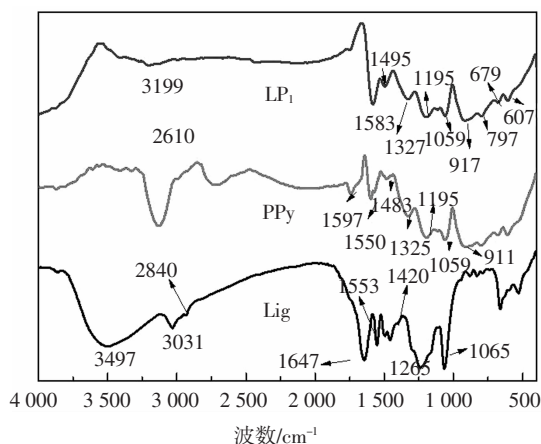
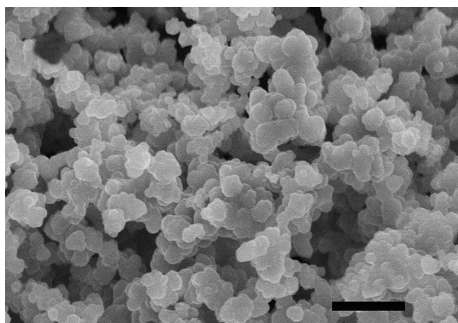


图1 PPy、 LP_1 和 Lig 的红外光谱图

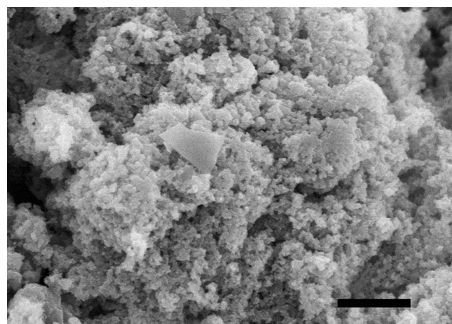
Fig.1 FTIR spectra of PPy, Lig and LP_1

2.2 微观形貌分析

图 2 为 PPy 和 LP_1 复合物的扫描图. 如图 2(a) 所示, PPy 为不规则的粒子, 其粒子直径在 $100\sim 300\text{ nm}$ 之间. 图 2(b) 为 LP_1 的 SEM 图, 由图可知: LP_1 具有三维絮状形貌, 说明木质素磺酸钠的加入, 能在较大程度上改变复合物的形貌, 该三维絮状结构为复合物的优异的电化学性能提供了可能.



(a) PPy



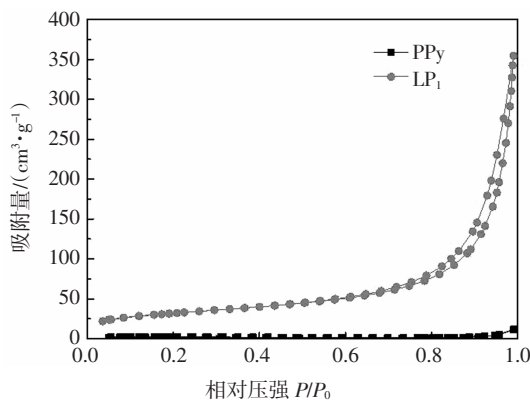
(b) LP_1 复合物

图2 PPy 和 LP_1 复合物 SEM 图

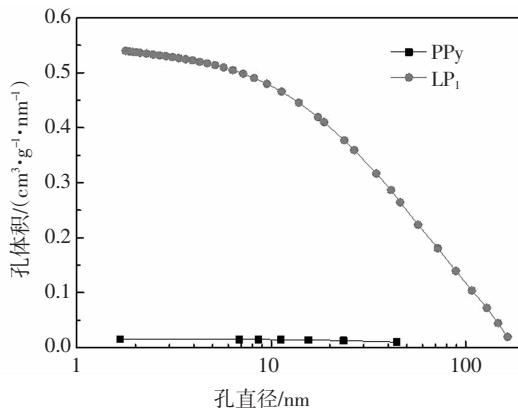
Fig.2 SEM image of PPy and LP_1 composite

2.3 比表面积和孔径分布

图 3 为 LP_1 复合物和 PPy 的 N_2 等温吸附曲线和孔径分布曲线. 由图 3(a) 可知, LP_1 和 PPy 表现为 IV 型等温吸附曲线, 说明其为多孔结构, 而且它们包含了不同等级的孔. PPy 的比表面积为 $8.01\text{ m}^2/\text{g}$, 而 LP_1 的比表面积为 $115.46\text{ m}^2/\text{g}$, 说明木质素磺酸钠的加入明显增大了 PPy 的比表面积. 总之, 多级孔的结构和高的比表面积为电化学性能的提高提供了必要的条件.



(a) N_2 吸脱附等温曲线



(b) 孔径分布曲线

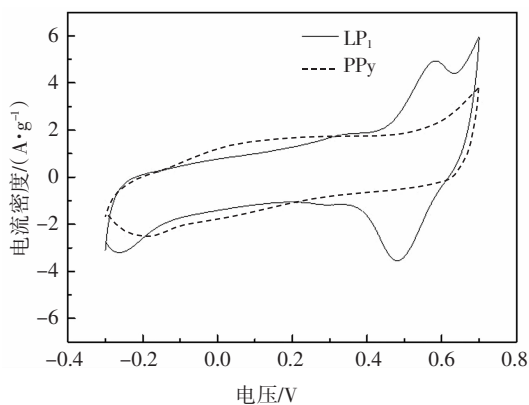
图3 LP_1 和 PPy 的 N_2 吸脱附等温曲线和孔径分布曲线

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore-size distribution of LP_1 and PPy

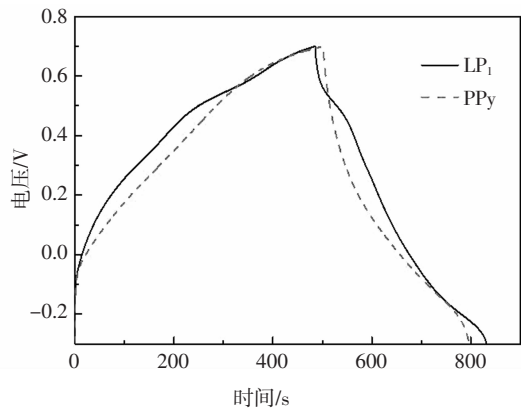
2.4 复合材料的电化学分析

本文使用三电极体系对复合物进行了循环伏安法、恒电流充放电和交流阻抗测试。

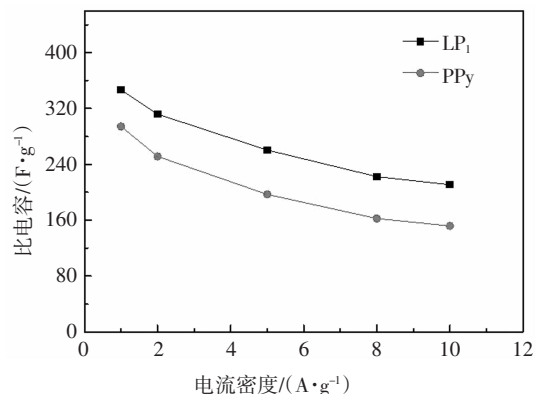
图 4 为 LP₁ 和 PPy 的 CV 曲线、充放电曲线、不同电流密度下的容量曲线和交流阻抗图谱。从图 4 (a) 可以看出:LP₁ 和 PPy 的 CV 曲线具有类似的矩形形貌,表明电极材料具有双层电容;PPy 在 -0.2 V 左右存在一个氧化还原峰,说明赝电容的存在;复合物 LP₁ 除了存在 PPy 的氧化还原峰外,还存在 Lig 产生的能提供法拉第赝电容的两对可逆的氧化还原峰(大约在 0.29 V 和 0.5 V 处),这进一步说明了 LP₁ 为 PPy 和 Lig 的复合物^[13]。而且相比 PPy,LP₁ 在 -0.2 V 的还原峰的强度增加,这说明了木质素磺酸钠能促进聚吡咯的还原。图 4(b) 是 PPy 和复合物 LP₁ 的充放电曲线,LP₁ 与 PPy 相比明显多了两个氧化还原平台,与 CV 曲线的氧化还原峰的位置相对应。图 4(c) 所示为不同电流密度下 PPy 和 LP₁ 的比电容,在电流密度为 1 A/g 时,PPy 的比电容为 294.3 F/g,而 LP₁ 的电容值为 346.8 F/g。从电流密度 1 A/g 到 10 A/g,PPy 的倍率性能为 51.5%,而 LP₁ 复合材料在 10 A/g 时,电容值仍可以保持在 210.9 F/g 左右,其倍率性能达到 60.8%,说明木质素磺酸钠的引入,形成了稳定的三维结构,另外也提高了复合材料的润湿性能,从而使复合材料 LP₁ 的倍率性能得到提升。图 4(d) 为 LP₁ 和 PPy 交流阻抗图。交流阻抗图谱由高频区的半圆环和在低频区的直线组成,高频区是由电化学控制,低频区的直线对应的反应完全由扩散控制,其阻抗为 Warburg 阻抗^[14]。从图 4(d) 可以看出 LP₁ 的等效串联电阻稍微小于 PPy 的等效串联电阻,说明木质素磺酸钠的加入降低复合物与电解液的接触阻力,提高了其润湿性能。而且 LP₁ 的半圆环较小,表明其电荷转移电阻很小,这是因为 PPy 与 Lig 之间的电子效应,减少了电荷传递的阻



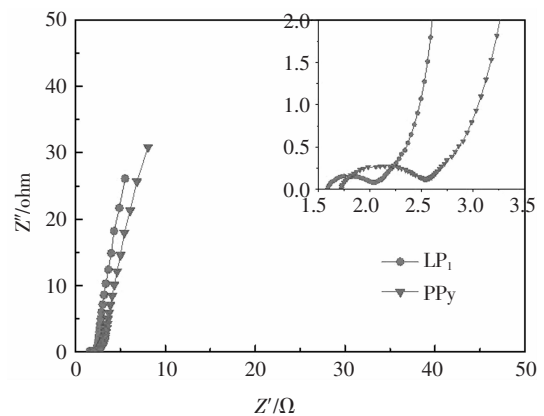
(a)扫描速率为 5 mV/s 时 PPy 和 LP₁ 的 CV 曲线



(b)电流密度为 1 A/g 时,PPy 和 LP₁ 的恒电流充放电曲线



(c)不同电流密度下,LP₁ 和 PPy 的比电容



(d)LP₁ 和 PPy 的交流阻抗图

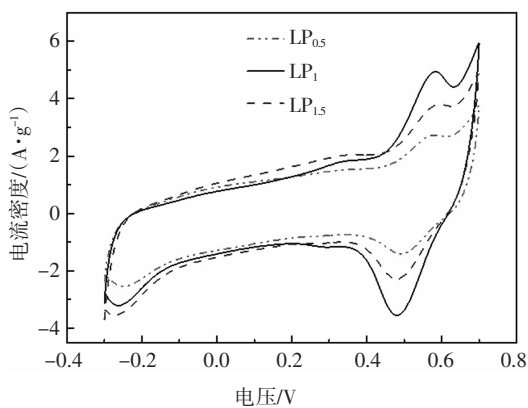
图 4 LP₁ 和 PPy 的电化学性能曲线

Fig.4 Electrochemical performance curves of LP₁ and PPy

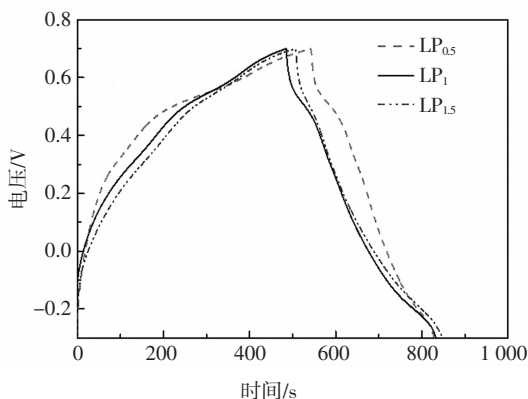
力。低频区的直线越垂直于实轴,说明电极材料有扩散电阻越小,表明它更接近理想的电容行为。LP₁ 交流阻抗低频区的直线相比 PPy 的更垂直于实轴,这个结果表明其电化学性能更优异。

图 5 所示为不同质量比例的木质素磺酸钠与吡咯合成的复合物的 CV 曲线、恒电流充放电曲线和不同电流密度下的比电容曲线。图 5(a) 可知,不同比例的复合物 CV 曲线都有明显的氧化还原峰,LP₁

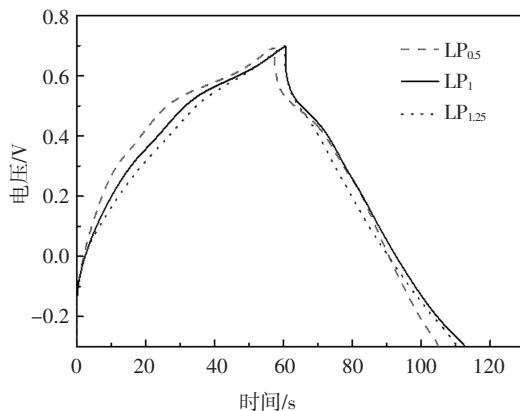
的 CV 曲线有一个较大的积分面积,说明它具有一个较大的比电容.图 4(b)是复合物电流密度为 1 A/g 的充放电曲线,它们均有两个明显的氧化还原平台,与 CV 曲线的氧化还原峰的位置相对应.LP₁ 复合物相比 LP_{0.5} 和 LP_{1.5} 复合物有较长的放电时间,说明 LP₁ 复合物具有较大的比容量.图 5(c)是电流密度为 5 A/g 时复合物的充放电曲线.在 -0.2 V 左右的氧化还原平台消失,说明在大电流密度下,聚吡咯的氧化还原反应来不及响应,从而导致倍率性能降低.LP₁ 复合物放电时间仍为最长的,说明 LP₁ 在大电流密度下仍有较高的电容值.由图 5(d)可知,在电流密度为 1 A/g 时,LP_{0.5}、LP₁ 和 LP_{1.5} 复合物电容值分别为 284.3 F/g、346.3 F/g 和 339.5 F/g,表明了随着复合物中 PPy 量的增加,LP 复合物的比电容先增加到最大值,然后降低.并且电流密度从 1 A/g 到 10 A/g,LP_{0.5}、LP₁ 和 LP_{1.5} 的倍率性能分别为 71%、60.8%和 59.8%,可以发现随着聚吡咯量的增加,复合材料的倍率性能逐渐降低,基于电容值和倍率性能,LP₁ 展现出最佳的电化学性能,这主要归结于 LP₁ 复合物中 Lig 和 PPy 两组分之间最佳的协同效应.



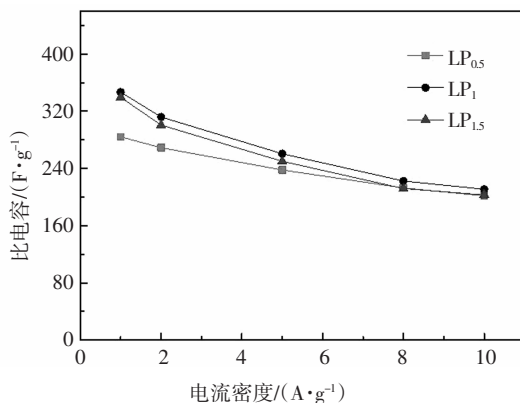
(a)不同复合物在 5 mV/s 的 CV 曲线



(b)在电流密度为 1 A/g 的条件下复合物的恒电流充放电曲线



(c)在电流密度为 5 A/g 的条件下复合物的恒电流充放电曲线



(d)不同电流密度下复合物的比电容

图 5 不同复合物电化学性能的比较

Fig.5 Comparison of electrochemical properties of different complexes

图 6 反映了复合材料 LP₁ 的循环寿命,当电流密度为 10 A/g 时,在开始的 100 次恒电流充放电中,比电容降低了 25%左右.而在接下来的 900 次恒电流充放电中,LP₁ 复合物的比电容下降较为平缓,电容保持率可达 72%,这表明 LP₁ 复合物具有较好的循环稳定性.

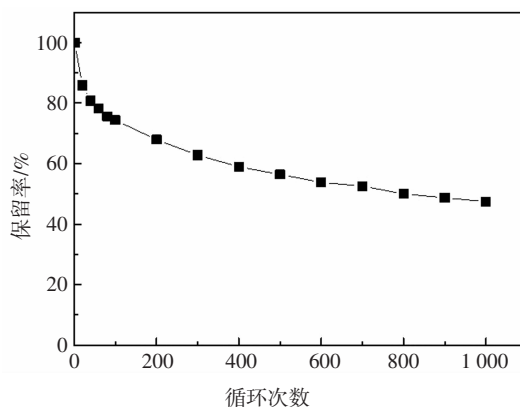


图 6 当电流密度为 10 A/g 时,LP₁ 的循环稳定性

Fig.6 Cycle stability of LP₁ during the charge-discharge process at 10 A/g

3 结 论

1) 本文用 Lig 和 Py 做原料,经低温原位聚合法制备了生物质/聚吡咯的复合材料。

2) 复合物中 Lig 的甲氧基、羟基和碳基基团与 PPy 的 N—H 可以形成氢键,而且 Lig 的 π — π 键和 PPy 的 π — π 键形成静电作用;复合物中 Lig 和 PPy 两组分之间通过协同作用,提升 LP 复合物的电化学性能。

3) 探讨了 Lig 和 Py 的质量比对其复合材料的电化学性能的影响。结果表明:当 Lig 与 Py 的质量比为 1:1 时,合成的复合物 LP₁ 具有最佳电化学性能,其比电容在电流密度为 1 A/g 时可达 346.8 F/g,电流密度升高到 10 A/g 时其比电容仍有 210.9 F/g,其倍率性能可达 60.8%;而且在 10 A/g 的高电流密度充放电 1 000 次,LP₁ 表现出良好的循环稳定性。

参考文献

- [1] LU Z, WU X, JIANG M, *et al.* Transition metal oxides /hydroxides nanoarrays for aqueous electrochemical energy storage systems[J]. *Science China Materials*, 2014, 57(1):59—69.
- [2] ZHAI Y, DOU Y, ZHAO D, *et al.* Carbon materials for chemical capacitive energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(42): 4828—4850.
- [3] LIU C, LI F, MA L P, *et al.* Advanced materials for energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(8):E28—E62.
- [4] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2):797—828.
- [5] ZHANG J, JIANG J, LI H, *et al.* A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10):4009—4015.
- [6] SUN R, CHEN H Y, LI Q W, *et al.* Spontaneous assembly of strong and conductive graphene/polypyrrole hybrid aerogels for energy storage[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21):12912—12920.
- [7] MILCZAREK G, INGANAS O. Renewable cathode materials from biopolymer/conjugated polymer interpenetrating networks [J]. *Science*, 2012, 335(6075):1468—1471.
- [8] MILCZAREK G. Lignosulfonate-modified electrodes: electrochemical properties and electrocatalysis of NADH oxidation [J]. *Langmuir, the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2009, 25(17): 10345—10353.
- [9] XIONG C, ZHONG W, ZOU Y, *et al.* Electroactive biopolymer/graphene hydrogels prepared for high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 211:941—949.
- [10] HAN J, XU G, DING B, *et al.* Porous nitrogen-doped hollow carbon spheres derived from polyaniline for high performance supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(15):5352—5357.
- [11] NI T, XU L, SUN Y, *et al.* Facile fabrication of reduced graphene oxide/polypyrrole composite hydrogels with excellent electrochemical performance and compression capacity [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(5): 862—870.
- [12] ZHOU H, NI T, QING X, *et al.* One-step construction of graphene-polypyrrole hydrogels and their superior electrochemical performance[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(8):4134—4139.
- [13] SUN R, CHEN H, LI Q, *et al.* Spontaneous assembly of strong and conductive graphene/polypyrrole hybrid aerogels for energy storage [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21):12912—12920.
- [14] ZHANG L, SHI G. Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(34):17206—17212.