

文章编号: 1674-2869(2013)05-0043-04

甲基橙掺杂聚吡咯/氧化石墨烯复合材料

李亮, 朱寒冰, 喻丹, 陈旭

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:为了得到新型导电聚合物/石墨烯纳米复合材料, 采用偶氮染料甲基橙为掺杂剂, 过硫酸铵为氧化剂, 一步法制备了纳米片状的聚吡咯/氧化石墨烯复合材料, 通过傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜等测试, 对聚吡咯/氧化石墨烯复合材料的结构和形貌进行表征; 通过循环伏安法对其进行电化学性能测试, 结果表明: 由于甲基橙分子中含有的磺酸根阴离子, 甲基橙分子掺杂在聚吡咯分子链中, 影响了聚吡咯分子的共轭结构; 在聚吡咯/氧化石墨烯复合材料中保留了氧化石墨烯的片状结构, 表明吡咯单体首先被吸附到氧化石墨烯表面, 进而在氧化石墨烯表面发生聚合. 聚吡咯/氧化石墨烯复合材料均匀的片状纳米结构, 在循环伏安测试中显现出具有良好的电容特性, 将来可以应用到商业电容器领域.

关键词: 偶氮染料; 聚吡咯; 石墨烯; 电容

中图分类号: O633

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.05.009

0 引言

自从美国宾夕法尼亚大学的科学家 A. G. McDiarmid、加州大学圣塔巴巴拉分校科学家 A. J. Heeger 和日本筑波大学科学家 H. Shirakawa 发现了聚乙炔之后, 导电高分子材料越来越受到大家的重视^[1]. 由于聚乙炔导电性能好这个特性, 开辟了导电高分子的研究.

染料掺杂, 特别是偶氮染料掺杂, 是目前最常用的掺杂剂. 偶氮染料上的磺酸基团能够进入聚吡咯分子主链, 更好地提高聚吡咯的结晶性能. 还有偶氮染料通常能够在水溶液中形成胶束, 聚合过程中吡咯单体以这些胶束为模板, 生长成具有特殊微观结构的聚吡咯(PPy)^[2].

正由于导电高分子材料结构的特征和独特的掺杂机制, 使导电分子有优异的物理化学性能. 这些性能使导电高分子在能源(二次电池, 太阳能电池)、电子器件、电磁屏蔽、隐身技术、传感器、金属防腐、分子器件等技术领域都有广泛的应用前景, 有些正向实用化的方向发展^[3-4].

1 实验部分

1.1 过硫酸铵为氧化剂合成纳米结构聚吡咯

首先取 0.1 g 氧化石墨烯(GO)加入到 20 mL 去离子水中, 超声分散. 然后向上述悬浮液加入

1 mmol 吡咯, 搅拌 5 min, 溶液无颜色变化. 将浓度为 5 mmol/L 的甲基橙(MO)溶液滴入上述混合液中, 继续搅拌 5 min. 称取 1 mmol 过硫酸铵溶于 5 mL 的去离子水中, 配成溶液滴入以上混合液. 常温搅拌 24 h. 用去离子水洗涤, 过滤产物, 直至洗涤滤液无色. 真空干燥产物, 待测试.

依次将过硫酸铵的用量变为 2 mmol, 3 mmol, 按上述方法做几组平行实验.

1.2 电化学测试实验步骤

首先取 0.1 mg GO/PPy/MO 复合物溶于 1 mL 无水乙醇中, 超声分散均匀. 取 10 μ L 溶液滴在铂盘电极表面作为工作电极. 以 1 mol/L KCl 溶液作电解液, 粘附复合物的铂盘电极作为工作电极, 铂丝为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极的三电极体系进行充放电测试和循环伏安测试.

1.3 产品表征

傅立叶变换红外光谱(FTIR)测试在 Nicolet Impact-420 型红外光谱仪上进行; 扫描电子显微镜(SEM)测试采用 JSM-5510LV(JEOL Co.)型扫描电子显微镜; 电化学测试采用 CHI660 电化学工作站上进行.

2 结果与讨论

2.1 红外分析

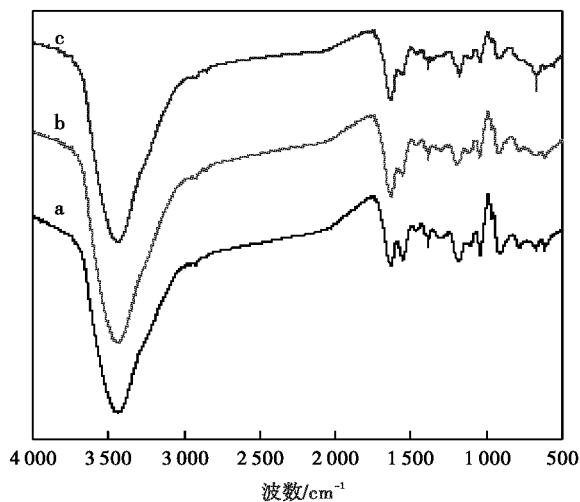
图 1 为不同过硫酸(APS)浓度下合成的 GO/

收稿日期: 2013-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(20904044)

作者简介: 李亮(1978-), 男, 湖北黄石人, 教授, 博士. 研究方向: 功能高分子合成及其应用.

PPy/MO 的复合物红外光谱图像, 曲线(a)中过硫酸铵用量为 1 mmol, 曲线(b)中过硫酸铵用量为 2 mmol, 曲线(c)中过硫酸铵用量为 3 mmol, 聚吡咯环的特征振动吸收峰在三个曲线中都出现了, 比如 $1\ 552\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 497\ \text{cm}^{-1}$ 等等, 其中 $1\ 552\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是吡咯环的碳碳双键(C=C)和碳碳单键(C—C)骨架上不对称伸缩振动产生的, $1\ 497\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为吡咯环上 C=C/C—C 与共轭的 C—N 键的对称伸缩振动产生的, 说明聚合时吡咯环没有遭受破坏, $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现的强吸收峰为吡咯环 NH_2 的面内弯曲振动吸收和可能存在的羧基(C=O), 在 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰为典型的 N—H 键与 C—H 键伸缩振动的混合吸收峰, $1\ 290\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 025\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰为聚吡咯环—C—H 面内振动峰; 而 $970\ \text{cm}^{-1}$ 出现的吸收峰是由 C—C 的面外弯曲振动引起的, $1\ 170\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为 MO 分子上的磺酸基团的伸缩振动峰, 在 $2\ 914\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 834\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了两处非常弱的吸收峰应该是甲基橙上甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰. 由图 1 红外光谱图可以分析, 由于 MO 分子高度掺杂在 PPy 分子链中, 所以改变了 PPy 分子的共轭结构.



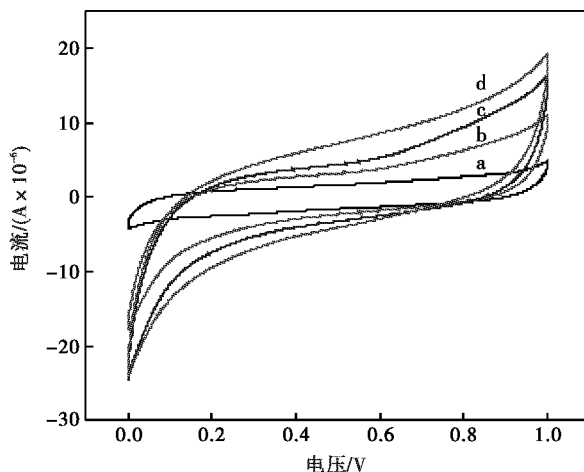
注: (a) 过硫酸铵用量为 1 mmol; (b) 过硫酸铵用量为 2 mmol; (c) 过硫酸铵用量为 3 mmol

图 1 不同 APS 浓度下合成的 GO/PPy/MO 的复合物红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of GO/PPy/MO composites synthesized under different concentration of APS

2.2 电化学分析

图 2 是不同扫描速率的 GO/PPy/MO 复合物的循环伏安曲线图. 从图中可以看出, 制备的 GO/PPy/MO 复合物的循环伏安曲线没有明显的氧化还原峰, 当扫描速率为 $0.01\ \text{V/s}$ 时候, 曲线的形状最接近规则的矩形, 在扫描速率为 $0.05\ \text{V/s}$



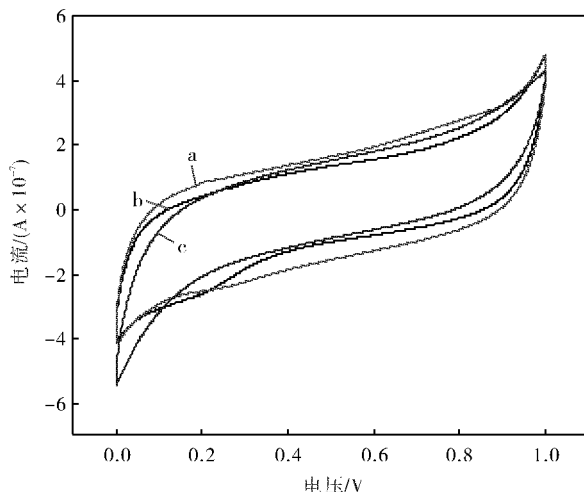
注: (a) $0.01\ \text{V/s}$; (b) $0.02\ \text{V/s}$; (c) $0.03\ \text{V/s}$; (d) $0.05\ \text{V/s}$

图 2 不同扫描速率的 GO/PPy/MO 复合物的循环伏安曲线图

Fig. 2 Cyclic-voltammograms of GO/PPy/MO composite under different scan rates

的时候曲线是最不规则的, 可能是由于扫描速率太快的原因, 由于受扩散控制, 此体系需要一定的时间才能达到稳态, 从而导致速率太大时循环伏安曲线略微偏离理想的矩形形状. 图中显示四条曲线整体都接近矩形形状, 说明其都具有很好的电容特性. 并且随着扫描速率的增加, 矩形区域面积逐渐增大.

图 3 为不同用量 APS 下合成的 GO-PPy-MO 的复合物的对比循环伏安曲线图, 曲线(a)中过硫酸铵用量为 1 mmol, 曲线(b)中过硫酸铵用量为 2 mmol, 曲线(c)中过硫酸铵用量为 3 mmol, 并且



注: (a) 过硫酸铵用量为 1 mmol; (b) 过硫酸铵用量为 2 mmol; (c) 过硫酸铵用量为 3 mmol

图 3 不同 APS 浓度下合成的 GO/PPy/MO 的复合物的对比循环伏安曲线图

Fig. 3 Cyclic-voltammograms of GO/PPy/MO composites synthesized under different concentration of APS

扫描速率都是 0.1 V/s,从图中可以看到,过硫酸铵用量为 1 mmol 的(a)曲线,过硫酸铵用量为 2 mmol 曲线(b)和过硫酸铵用量 3 mmol 曲线(c)都可以得到相对规则的矩形。

2.3 SEM 分析

图 4 中是以过硫酸铵为氧化剂合成的 GO/PPy/MO 的复合物 SEM 图。从图中可以看到 GO/PPy/MO 复合材料基本保留了 GO 的片状结构,说明在合成过程中,吡咯单体首先吸附在 GO 表面,在 GO 表面进行合成。根据朱寒冰等人^[5]对不同条件下聚吡咯的聚合行为进行深入研究表明,合成过程中不加入 GO 时,一般得到颗粒状 PPy^[5]。很明显,在 GO 表面合成的 PPy 微观结构与本体聚合得到的 PPy 相比,有着很大的区别,可以看到在聚吡咯纳米结构材料表面保留了 GO 的片状结构,GO 的片状结构大量粘附在聚吡咯的表面。与之前学者研究中合成聚吡咯材料中没有加入 GO 相比较,聚吡咯/氧化石墨烯的复合材料稳定性更好,这表明 GO 对于聚吡咯的聚会过程是有影响的。

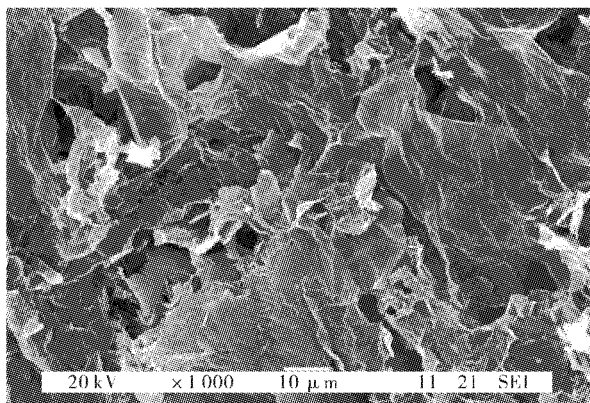


图 4 以过硫酸铵为氧化剂合成的 GO/PPY/MO 的复合物扫描电镜图片

Fig. 4 SEM images of GO/PPY/MO complexes synthesized with ammonium persulfate as the oxidant

3 结 语

采用偶氮染料甲基橙为掺杂剂合成纳米结构

聚吡咯/氧化石墨烯复合物进行了红外光谱、电化学,SEM 测定,可以看到聚吡咯/氧化石墨烯复合材料都具有很好的电容特性,甲基橙分子掺杂在 PPy 分子链中,改变 PPy 分子的共轭结构,而且得到了片状的复合物。聚吡咯/氧化石墨烯复合材料优良的电化学性能,将来可以应用到商业电容器领域。

致 谢

此研究得到国家自然科学基金委员会资助,特表感谢!

参 考 文 献:

- [1] Ferreira J, Santos M J, Matos R, et al. Structural and electrochromic study of polypyrrole synthesized with azo and anthraquinone dyes [J]. *Journal of Electroanal Chemistry*, 2006, 591(1): 27-32.
- [2] Giroto E M, Gazotti W A, Tormena C F, et al. Photoelectronic and transport properties of polypyrrole doped with a dianionic dye [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(9): 1351-1357.
- [3] Huang J Y, Quan B G, Liu M J, et al. Conducting polypyrrole conical nanocontainers: formation mechanism and voltage switchable property [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 1335-1340.
- [4] 任祥忠, 李溪, 梁讯, 等. 聚吡咯纳米复合材料的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2009(1): 157-160.
Ren X Z H, Li X, Liang X, et al. Progress of polypyrrole nanocomposites [J]. *Polym Mater Sci Engin*, 2009(1): 157-160. (in Chinese)
- [5] 朱寒冰, 黄瑜, 李亮. 甲基橙掺杂聚吡咯纳米管的合成及其性能 [J]. *武汉工程大学学报*, 2011(7): 17-21.
ZHU Han-bing, HUANG Yu, LI Liang. Synthesis and performance of polypyrrole nanotubes doped with methyl orange [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2011(7): 17-21. (in Chinese)

Composites of polypyrrole/graphene oxide doped by methyl orange

LI Liang , ZHU Han-bing , YU Dan , CHEN Xu

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To obtain the composites of conducting polymer and grapheme, methyl orange was used as the dopant and ammonium persulfate was used as the oxidant to prepare polypyrrole/graphene oxide nanocomposites. Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope and electrochemical experiments were carried out to characterize the structure, morphology and electrochemical properties of the composites. The results show that methyl orange affects the conjugated structure of polypyrrole after it is doped in the molecular chains of polypyrrole; the nanosheets of graphene oxide are retained in the nanocomposites, which indicates that pyrrole monomer is firstly absorbed on the surface of the graphene oxide nanosheets and then polymerized. Polypyrrole/graphene oxide composite has good electrochemical properties with their uniform nanosheet structure, which will be used as super-capacitors in the future.

Key words: azo dyes; polypyrrole; grapheme; capacitor

本文编辑: 龚晓宁