

文章编号:1674-2869(2017)02-0164-05

## 二氧化锰/碳纳米管/聚吡咯复合材料的制备及性能

魏端丽<sup>1,2</sup>,熊惠之<sup>2</sup>,朱珍妮<sup>2</sup>,喻湘华<sup>2</sup>,李亮<sup>2\*</sup>

1. 武汉工程大学邮电与信息工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘要:**为了进一步实现其他材料与聚吡咯的性能互补与优化,先以甲基橙为掺杂剂,过硫酸铵为氧化剂,采用软模板法制备具有一维纳米结构的聚吡咯,再利用水热法制备二氧化锰/碳纳米管复合材料,最后将二氧化锰/碳纳米管复合材料与聚吡咯进行混合处理,改变复合材料中二氧化锰/碳纳米管复合材料和聚吡咯微米管的含量,得到了3种不同比例的二氧化锰/碳纳米管/聚吡咯复合材料.采用扫描电子显微镜测试观察所得产物的微观形貌,通过X-射线粉末衍射仪测试其结构与组成,最后通过电化学工作站测试分析复合物的电化学性能与循环稳定性.结果表明,二氧化锰/碳纳米管/聚吡咯复合材料在微观上复合均匀,电容性能比单独的聚吡咯或二氧化锰/碳纳米管复合材料量有显著改善.

**关键词:**聚吡咯;二氧化锰;碳纳米管;复合材料

中图分类号:O633

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.02.011

## Synthesis and Properties of MnO<sub>2</sub>/Carbon Nanotube/Polypyrrole Composites

WEI Duanli<sup>1,2</sup>, XIONG Huizhi<sup>2</sup>, ZHU Zhenni<sup>2</sup>, YU Xianghua<sup>2</sup>, LI Liang<sup>2\*</sup>

1. College of Post and Telecommunication, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074 China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205 China

**Abstract:** To expand and optimize the properties of polypyrrole (PPy), PPy with one-dimensional nanostructure was first prepared via soft template method using methyl orange as dopant and ammonium persulfate as oxidant. MnO<sub>2</sub>/carbon nanotube (MnO<sub>2</sub>/CNT) composites were synthesized by hydrothermal method. Then, MnO<sub>2</sub>/CNT and PPy were mixed by changing the ratio of MnO<sub>2</sub>/CNT and PPy to obtain MnO<sub>2</sub>/CNT/PPy composites with different composition. The morphologies of the composites were observed by scanning electron microscopy. The structure and composition of the composites were characterized by X-ray diffraction. The electrochemical performance and cycling stability of the composites were tested by electrochemical workstation. The results show that the composites have better electrochemical performance in supercapacitor than PPy or MnO<sub>2</sub>/CNT.

**Keywords:** polypyrrole; MnO<sub>2</sub>; carbon nanotube; composites

超级电容器是目前材料学科的热门研究对象,选用综合性能优良的电极材料是其中的研究重点之一<sup>[1-8]</sup>.聚吡咯(polypyrrole, PPy)作为一种重

要的导电高分子材料,具有制备容易、环境友好、导电率可调、比电容大等特点,但是它在电化学循环过程中的稳定性较差.为了克服这一缺点,通常

收稿日期:2016-11-15

基金项目:2016年省级大学生创新创业训练计划项目(201610490019);武汉工程大学第八届研究生创新基金(CX2016001)

作者简介:魏端丽,硕士. E-mail: 394663348@qq.com

\*通讯作者:李亮,博士,教授. E-mail: msell08@163.com

引文格式:魏端丽,熊惠之,朱珍妮,等. 二氧化锰/碳纳米管/聚吡咯复合材料的制备及性能[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(2): 164-168.

WEI D L, XIONG H Z, ZHU Z N, et al. Synthesis and properties of MnO<sub>2</sub>/carbon nanotube/polypyrrole composites [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(2): 164-168.

将其他具有电容性能的材料与聚吡咯进行混合,得到复合材料<sup>[9-10]</sup>.其中二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )是一种电化学性能优良的过渡金属氧化物,碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)拥有很大的自由电子移动速率和高载流子迁移率,均适合作为电极材料使用<sup>[11-13]</sup>.但对于前者,其电化学稳定性较好,而电导率与电容量较低;对于后者,其电化学稳定性较好,而电容量较低.因此, $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$ 三组份复合材料结合PPy良好的电容性能和CNT与 $\text{MnO}_2$ 良好的电化学稳定性,使它们可以作为电极材料应用到超级电容器中.

本研究先利用软模板法制备出具有二维纳米结构的PPy,再通过水热法合成 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 复合材料,最后将PPy与 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 复合得到 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$ 三组份复合材料.通过制备不同PPy含量与 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 含量的三组份复合材料,表征了三组份复合材料的微观形貌与组成,探讨了其电化学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 复合材料的制备

将0.158 g的高锰酸钾与0.26 g的一水合硫酸锰溶于25 mL的去离子水中,向其中加入50 mg的碳纳米管,对溶液进行超声处理,直至其在溶液中分散均匀.置于水热反应釜中在140 °C下反应10 h,冷却至室温,产物用水和乙醇清洗多次,最后真空干燥24 h.

### 1.2 具有二维纳米结构的PPy的制备

根据文献<sup>[14]</sup>,取20 mL含有5 mmol/L甲基橙的水溶液,加入1 mmol的吡咯单体.将pH调节为2.0,继续搅拌使体系混合均匀.然后加入0.228 g的过硫酸铵,持续搅拌24 h.反应结束后,真空抽滤,得到的固体用水和无水乙醇多次清洗至洗液透明,最后在50 °C下真空干燥.

### 1.3 三组份复合材料的制备

取15 mg所制备的 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 复合材料与15 mg聚吡咯管加入去离子水,超声分散均匀,然后在室温下搅拌24 h.得到的产物用去离子水多次洗涤,50 °C下真空干燥24 h.所得到的产品记为 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:1.分别取60 mg、7.5 mg所制备的 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 复合材料重复上述操作过程,所得到的产品记为 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:4以及 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:0.5.

### 1.4 表征测试

采用JSM-5510LV型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和X-射线衍射仪(X-ray

diffraction, XRD)测试其微观形貌和晶体结构,采用CHI-660C型电化学工作站测试分析复合材料的电化学行为.

## 2 结果与讨论

### 2.1 X-射线衍射(XRD)测试

图1为具有二维纳米结构的PPy、 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 二元复合物、 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:1的X射线衍射图.其中,曲线a聚吡咯在 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 之间有一个较宽的峰,为非晶态聚吡咯的特征峰.曲线b中在 $2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$ 的衍射峰归属于碳纳米管, $2\theta=36.8^\circ$ 、 $42.2^\circ$ 、 $55.6^\circ$ 处的峰归属于 $\text{MnO}_2$ 的衍射峰.在 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$ 三组份复合材料的X射线衍射图中能看出的 $\text{MnO}_2$ 大部分的衍射峰,这表明在超声混合过程中将 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 与PPy较好地复合, $\text{MnO}_2$ 的衍射峰掩盖了CNT与PPy的衍射峰.

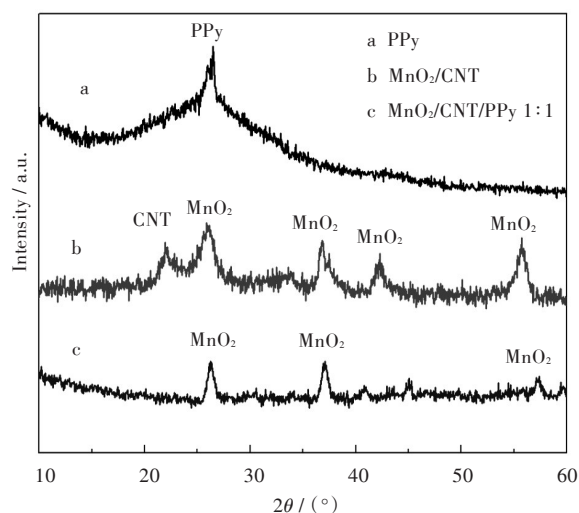


图1 不同样品的X射线衍射图  
Fig. 1 XRD patterns of different samples

### 2.2 SEM表征测试

不同样品的SEM图如图2所示.图2(a)为通过软模板法制备的PPy的SEM图,可以看到明显的一维纳米结构,其直径范围为200 nm~450 nm,长度范围为8  $\mu\text{m}$ ~15  $\mu\text{m}$ .图2(b)~图2(d)为PPy与 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 复合材料按1:0.5、1:1、1:4超声混合后得到的 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$ 三组份复合材料的SEM图.在复合材料中,除了一维纳米结构的PPy之外,在PPy表面附着了较多的小颗粒,还有一些直径更细小的纳米线.这些小颗粒对应于 $\text{MnO}_2$ 纳米颗粒,更细小的纳米线对应于CNT.而且随着 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 比例的增加,附着在PPy管上的颗粒状也明显增多.

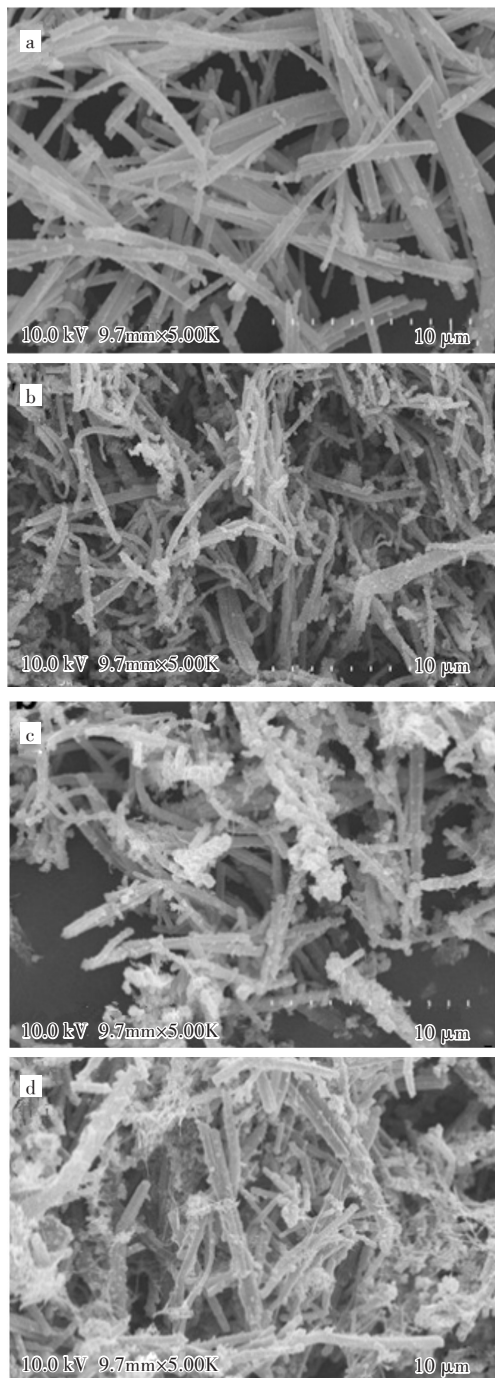


图2 不同样品的SEM图

(a) PPy, (b)  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:0.5,(c)  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:1, (d)  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:4Fig. 2 SEM images of (a) PPy and  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  three-component composite of (b) 1:0.5, (c) 1:1 and (d) 1:4

### 2.3 电化学性能表征

不同样品的循环伏安图如图3所示,图中曲线分别为纯 PPy 管、 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 、 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:0.5、 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:1 和  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:4 作为工作电极在电解液为 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,以银/氯化银电极为参比电极、铂丝为对电极,扫描速率为 100 mV/s 时的循环伏安图。

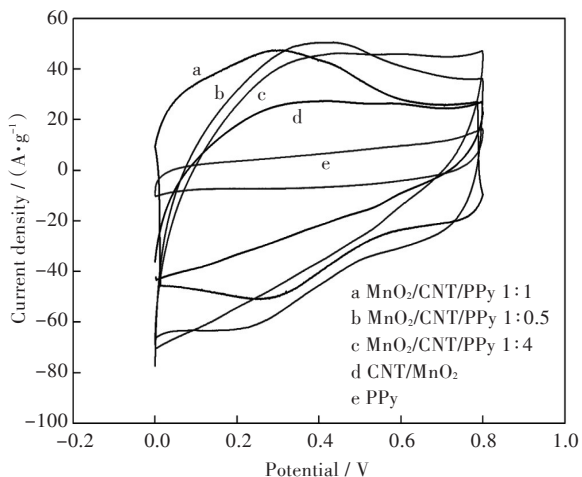


图3 不同样品的循环伏安图

(在 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,扫描速率:100 mV/s)Fig. 3 Cyclic voltammetry curves of different samples (1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution,  $v$ :100 mV/s)

由图3可知,加入不同比例的  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$  与 PPy 超声混合得到的  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  三组份复合材料的循环伏安曲线面积均比  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$  二元复合材料大很多.通过计算可得,纯 PPy 管的比电容为 142 F/g,  $\text{CNT}/\text{MnO}_2$  复合材料的比电容为 392 F/g,  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:0.5 的比电容为 691 F/g,  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:1 的比电容为 728 F/g,  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:4 的比电容为 632 F/g.这与 Zang<sup>[15]</sup> 等人合成的 PPy/ $\beta$ - $\text{MnO}_2$  复合材料(294 F/g)相比,也有了明显提高。

进一步利用恒电流充放电实验对复合材料的电化学性能进行测试,如图4所示.图4中曲线分别是纯 PPy 管、 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 、 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:0.5、 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:1 和  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:4 在电流密度为 2 A/g 时的计时电位图.计时电位图的结果也验证了图3中循环伏安法测试的结果。

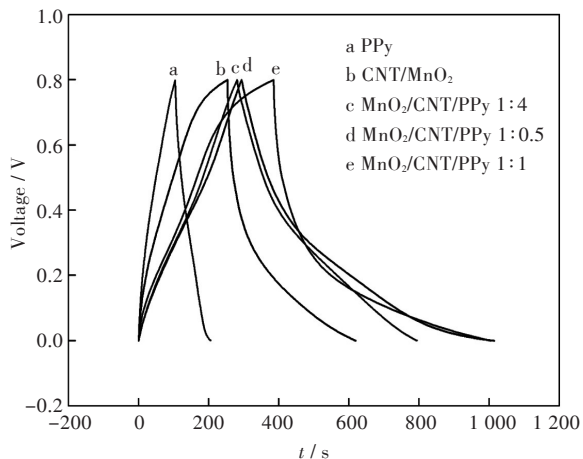


图4 不同样品的计时电位曲线

(在 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,扫描速率:100 mV/s)Fig. 4 Chronopotentiometry curves of different samples (1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution,  $v$ :100 mV/s)



通过计算可知,当电流密度为2 A/g时,PPy管的比电容为72 F/g,  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 二元复合物的比电容为402 F/g,  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:0.5的比电容为724 F/g,  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:1的比电容为768 F/g,  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:4的比电容为663 F/g. 由图4可知,制备的纯PPy管、 $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:1复合材料和  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:4复合材料的曲线比较对称,说明随着  $\text{MnO}_2$ 和CNT含量的提高,得到的产物在同等条件下表现了更好的电容特性,而  $\text{CNT}/\text{MnO}_2$ 复合物和  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:0.5复合材料的充放电曲线并不是很对称,这是由于电流密度较低时,内阻相对来说比较大,对计时电位曲线的影响比较大所造成的. 同时对比3种  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$ 三组份复合材料,  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:1的图形对称性和比电容都优于  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:0.5,而  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:4虽然比电容小,但是在图形对称性上优于  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:1和  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:0.5.

#### 2.4 电化学循环稳定性测试

电化学稳定性也是评价电极材料性能的一个重要指标. 如图5所示,图5中曲线为具有一维纳米结构的PPy、 $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 二元复合物和不同比例制备的3种  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$ 三组份复合材料在扫描速率为100 mV/s、扫描圈数为1 000圈时的电容保持率图.

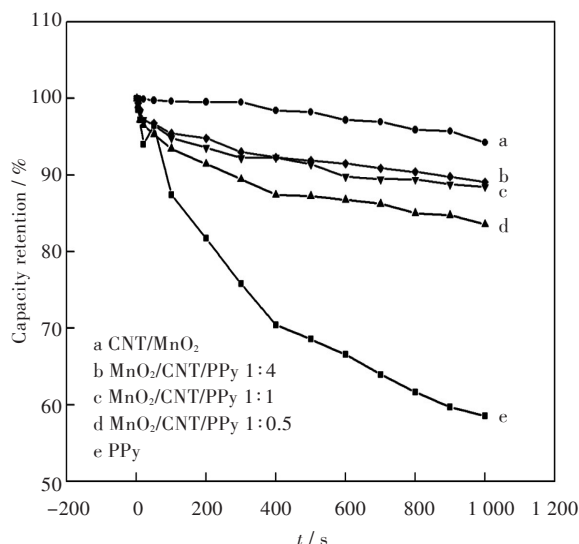


图5 不同样品的循环稳定性

(在1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,扫描速率:100 mV/s)

Fig. 5 Cycle performance of different samples  
(1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution,  $v$ :100 mV/s)

由图5可知,扫描100圈后,单纯PPy的电容保持率明显持续下降,最终降低至56.5%,说明扫描

1 000圈后,PPy的比电容损失了一半左右.  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 二元复合物的电容保持率良好,扫描完成后电容保持率达到了94.2%,充分体现出  $\text{MnO}_2$ 与CNT作为电极材料在循环稳定性上的优势. 而对于  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$ 三组份复合材料,  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:0.5的电容保持率为83.5%,  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:1的电容保持率为88.5%,  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$  1:4的电容保持率为89.4%. 三组份复合材料  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$ 与单纯的PPy相比,具有更好的可循环性能,这是因为  $\text{MnO}_2$ 、CNT与PPy三者在复合材料中有效的相互作用以及多层次的微观纳米结构共同作用,导致了三组份复合材料  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$ 具有良好的电容性能.

### 3 结 语

本研究成功制备了  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$ 三组份复合材料,  $\text{MnO}_2$ 、CNT与PPy三者在复合材料中均匀分布,相互作用,使得  $\text{MnO}_2/\text{CNT}/\text{PPy}$ 三组份复合材料具有良好的比电容值与电化学循环稳定性. 该三组份复合材料可作为电极材料用于超级电容器的构造.

#### 参考文献:

- [1] WANG G X, TANG Q Q, BAO H, et al. Synthesis of hierarchical sulfonated graphene/ $\text{MnO}_2$ /polyaniline ternary composite and its improved electrochemical performance [J]. Journal of Power Sources, 2013, 241 (1):231-238.
- [2] HE M P, ZHENG Y Y, DU Q F. Three-dimensional polypyrrole/ $\text{MnO}_2$  composite networks deposited on graphite as free-standing electrode for supercapacitors [J]. Materials Letters, 2013, 104(3):48-52.
- [3] LIU R, DUAY J, LANE T, et al. Synthesis and characterization of  $\text{RuO}_2$ /poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) composite nanotubes for supercapacitors [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12 (17) : 4309-4316.
- [4] LIU R, DUAY J, LEE S B. Redox exchange induced  $\text{MnO}_2$  nanoparticle enrichment in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanowires for electrochemical energy storage [J]. Acs Nano, 2010, 4(7):4299-4307.
- [5] LEE Y K, LEE K J, KIM D S, et al. Polypyrrole-carbon nanotube composite films synthesized through gas-phase polymerization [J]. Synthetic Metals, 2010, 160(7/8):814-818.
- [6] YAO W, ZHOU H, LU Y. Synthesis and property of novel  $\text{MnO}_2$ @polypyrrole coaxial nanotubes as electrode

- material for supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241(11):359–366.
- [7] ZHU C Z, ZHAI J F, WEN D, et al. Graphene oxide/polypyrrole nanocomposites: one-step electrochemical doping, coating and synergistic effect for energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(13): 6300–6306.
- [8] FAN X, YANG Z W, LIU Z. One-step synthesis of graphene/polyaniline nanotube composite for supercapacitor electrode [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2016, 34(1):107–113.
- [9] HOU Y, CHENG Y W, HOBSON T, et al. Design and synthesis of hierarchical  $\text{MnO}_2$  nanospheres/carbon nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(7):2727–2733.
- [10] 赵睿, 汪洋, 柳景亚, 等. 四氧化三锰/聚吡咯/石墨烯复合材料的研制 [J]. *武汉工程大学学报*, 2015, 37(8):45–48.
- ZHAO R, WANG Y, LIU J Y, et al. Preparation and properties of manganic manganous oxide/polypyrrole/graphene composite materials [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2015, 37(8):45–48.
- [11] TANG W, HOU Y Y, WANG X J, et al. A hybrid of  $\text{MnO}_2$  nanowires and MWCNTs as cathode of excellent rate capability for supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 197:330–333.
- [12] LEE S W, KIM J, CHEN S, et al. Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7):3889–3896.
- [13] JIANG H, YANG L P, LI C Z, et al. High-rate electrochemical capacitors from highly graphitic carbon-tipped manganese oxide/mesoporous carbon/manganese oxide hybrid nanowires [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5):1813–1819.
- [14] YANG X M, LI L. Polypyrrole nanofibers synthesized via reactive template approach and their  $\text{NH}_3$  gas sensitivity [J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(11/12): 1365–1367.
- [15] ZANG J F, LI X D. In situ synthesis of ultrafine  $\beta\text{-MnO}_2$ /polypyrrole nanorod composites for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(29):10965–10969.

本文编辑: 苗 变