

2011 Chinese Materials Conference

## Preparation of carbon nanotube/polyaniline nanofiber by electrospinning

Qi Jiang<sup>a,\*</sup>, Guanggang Fu<sup>a</sup>, Deyu Xie<sup>a</sup>, Shengqiang Jiang<sup>a</sup>, Zhiliang Chen<sup>a</sup>,  
Bin Huang<sup>a</sup>, Yong Zhao<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education of China) and Superconductivity and New Energy R&D Centre, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031, China

<sup>b</sup>School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, 2052 NSW, Australia

### Abstract

Polyaniline (PANI) is one of the most promising conductive polymers for its cheap and abundant, ease of synthesis, high conductivity and good environmental stability. However the disadvantages, such as insolubility, difficulties in processing and poor mechanical property hinder its application. Carbon nanotube (CNT) was considered as an excellent reinforcing material for its excellent mechanical properties, such as high aspect ratio, high chemical and thermal stability and good conductivity. In this paper, the CNT/PANI composite was prepared from the CNT/aniline nanofiber oxidation, which was obtained by the electrospinning technique. The composite electrochemical performances were characterized by the cyclic voltammogram, galvanostatic charging/discharging and four-probe method. The CNT/PANI composite had excellent application foreground in electrochemical energy field due to large current response, high conductivity and specific capacity.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

*Keywords:* Electrospinning; CNT/PANI composite; specific capacity; electrochemical performance

## 静电纺丝法制备碳纳米管/聚苯胺纳米纤维

江奇<sup>a,\*</sup> 傅广港<sup>a</sup> 谢德钰<sup>a</sup> 姜胜强<sup>a</sup> 陈志良<sup>a</sup> 黄彬<sup>a</sup> 赵勇<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>西南交通大学超导与新能源研究开发中心, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031, 中国

<sup>b</sup>School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, 2052 NSW, Australia

\* Corresponding author. Tel.: +86-28-87603544; fax: +86-28-87603544.  
E-mail address: [jiangqi66@163.com](mailto:jiangqi66@163.com).

## 摘要

聚苯胺因其原料价廉易得、合成简单、电导率较高且具有良好的环境稳定性,是最具有应用前景的一种导电高分子。但聚苯胺的难溶解、不易加工及其力学性能差的特点阻碍了聚苯胺的实用化进程。而碳纳米管以其出色的力学性能,极高的纵横比,高的化学和热稳定性,良好的导电性而成为一种良好的增强材料。本文采用静电纺丝技术,以电纺碳纳米管/苯胺复合纤维为前驱体,然后利用化学氧化聚合得到碳纳米管/聚苯胺纳米纤维。采用循环伏安法,恒流充放电和四探针方法等电化学测试手段来表征复合材料的电化学性能。研究结果表明此种方法所制备的碳纳米管/聚苯胺复合纳米纤维具有响应电流大,电导率高及其比容量大等优点,显示出极好的应用前景。

**关键词:** 静电纺丝; 碳纳米管/聚苯胺纳米纤维; 比容量; 电化学性能

## 1.引言

在导电聚合物中,聚苯胺(PANI)因其导电性能优良,环境稳定性好,合成工艺简单,原料成本低廉等优点,被认为是最有可能实际应用的导电聚合物<sup>[1-3]</sup>。然而,但聚苯胺的难溶解、不易加工及其力学性能差的特点阻碍了聚苯胺的实用化进程。而碳纳米管(CNT)以其出色的力学性能,极高的纵横比,高的化学和热稳定性,良好的导电性而成为一种良好的增强材料。将CNT和导电聚合物的复合可以充分发挥两者的优点,并用于超级电容器、场发射器件以及传感器等方面,从而成为目前材料领域研究的热点<sup>[6-8]</sup>。但传统的方法制备的复合材料中CNT多以无规则排列为主,而静电纺丝的方法则可以制备CNT沿纤维轴向排列的复合纤维<sup>[41-42]</sup>,从而能更充分的发挥CNT的高强度特性,增大材料的比表面积。本文采用静电纺丝技术,以电纺碳纳米管/苯胺复合纤维为前驱体,然后利用化学氧化聚合得到CNT/PANI纳米纤维。并讨论了纳米纤维的结构及其电化学性能。

## 2.实验部分

### 2.1 实验试剂与装置

所用CNT为实验室自制<sup>[9]</sup>,纯度在95%以上;苯胺(aniline, AN分析纯,成都科龙化工试剂厂,减压蒸馏后使用);氧化剂为过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,分析纯,成都科龙化工试剂厂);其它试剂均为分析纯。

静电纺丝装置:该套装置为自行设计搭建,由注射泵(WZ-50C6,浙江史密斯医疗设备有限公司)、高压电源(DW-P503-1ACCC,50kV 1mA)、医用注射器(20mL)、不锈钢注射针头(内径为0.65mm)、铜片组成。

### 2.2 实验操作

#### 2.2.1 CNT/AN 前驱体纺丝液的制备

①称取0.25gCNT溶于100mL浓硝酸中,在80℃加热回流4h,并用二次蒸馏水洗涤、抽滤。②称取1gSDS(十二烷基硫酸钠)溶于200mL去离子水中,超声分散15min,使其完全溶解。③将上述酸化的CNT加入到溶有SDS的溶液中,超声分散1h,将产物离心分离,干燥处理后,得到功能化的CNT。④将功能化的CNT加入到一定量的N,N-二甲基甲酰胺中,超声分散15min,磁力搅拌2h后,再加入2mL苯胺,磁力搅拌4h,得到CNT/AN前驱体纺丝液。

#### 2.2.2 CNT/PANI 纳米纤维的制备

将制备的纺丝溶液加入到注射器中，针头接电源正极，铜板接地作负极，打开电源，调节电压、流速、接收距离等参数，以铝箔作为接收装置进行电纺丝。取出制备的纤维毡，浸渍在溶解有过硫酸铵的盐酸溶液中，低温反应 24h，并在 60℃ 真空干燥得到 CNT/PANI 纳米纤维膜。

### 2.2.3 超级电容器的组装及电化学性能测试

将电纺丝制备的 CNT/PANI 纳米纤维薄膜作为电容器正负两电极，用 1.0 mol/L LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(V(EC) : V(DEC)=1 : 1)(EC: ethylene carbonate, 碳酸乙烯酯; DEC: diethyl carbonate, 碳酸二乙酯)作电解液,美国 Celgard 2400 为隔膜,在充满氩气手套箱中组装成模拟电化学超级电容器(两电极之间距离约 0.02mm)。将上面组装好的超级电容器在上海方正 ZF-9 恒电位/恒电流仪(上海正方电子电器有限公司)上进行循环伏安(CV)测试(两电极体系),扫描速率为 5mV/s。在 DC-5 型全自动电池程控测试仪(上海正方电子电器有限公司)上进行恒流充放电测试(galvanostatic charge/discharge characteristic),充放电电流密度为 3.4A/m<sup>2</sup>,充放电电压范围为 0.0-1.5V。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 样品的电导率测定

表 1 CNT/PANI 纳米纤维膜的电导率

Table 1 Conductance of the CNT/PANI nanometer fiber film

| 点数 | X/(mm) | Y/(mm) | 正向电压<br>/(mV) | 反向电压<br>/(mV) | 电阻率/<br>(kΩ·cm) | 电导率<br>/(s/cm)        |
|----|--------|--------|---------------|---------------|-----------------|-----------------------|
| 1  | 0      | 0      | 1.72          | 8.94          | 0.533           | 1.91×10 <sup>-2</sup> |
| 2  | 0      | 0      | 1.66          | 8.06          | 0.486           | 2.01×10 <sup>-2</sup> |
| 3  | 0      | 0      | 1.65          | 8.01          | 0.483           | 2.07×10 <sup>-2</sup> |
| 4  | 0      | 0      | 1.97          | 15.15         | 0.856           | 1.17×10 <sup>-2</sup> |
| 5  | 0      | 0      | 6.92          | 8.19          | 0.756           | 1.32×10 <sup>-2</sup> |

表 1 为 CNT/PANI 纳米纤维膜的电导率列表。我们通过四探针法对纺丝膜的电导率进行测试,输入样品的厚度 0.2mm,四探针测试仪将自动显示相应的直径修正因子、厚度修正因子和探针间距修正因子等参数。测试结果发现,纺丝膜的电导率可达 0.0207S/cm,表现出良好的导电性能。

### 3.2 电化学性能测试

图 1(a)是将电纺丝制备的 CNT/PANI 纳米纤维组装成电化学电容器在 5mV/s 扫速下的循环伏安曲线图。由图可知,复合材料除了有明显的矩形循环伏安图外,还在 0.53V 和 -0.42V (vs SCE) 出现一对比较明显的氧化还原峰,表明 CNT/PANI 纳米纤维材料的储能方式一部分来自于双电层电容储能,另一部分来自于赝电容储能。同时成对的氧化还原峰间的电势较小,说明反应的可逆性较好。进一步分析表明,一方面由于静电纺丝方法制备的 CNT 沿纤维轴向排列,能更充分的发挥 CNT 的高强度特性,提高了 CNT 和 PANI 之间的表面结合力,同时 CNT 在 CNT/PANI 纳米纤维中充当了导电骨架,增强了 CNT/PANI 纳米纤维的力学性能。另一方面由于 CNT/PANI 纳米纤维具有较大的比表面积,在充放电过程中增加了纳米纤维与电解液的接触机会,提高了复合材料的利用率,从而有利于解决聚合物材料本身利用率低的现状<sup>[10]</sup>,使得电化学储能性能大大

提高。

图 1(b)是将电纺丝制备的 CNT/PANI 纳米纤维组装成电化学电容器的恒流充放电曲线图。从图中可知，曲线呈并非完全对称的三角形，这是由于 PANI 在充放电过程中，发生了质子掺杂与去掺杂的法拉第反应，由图中可以看出，电极的放电时间为 1818s，放电电压范围为 0-1.5V，单电极质量为 3.5mg，根据相关公式计算<sup>[1]</sup>，单电极的比容量约为 139F/g（有机电解液），我们分析，一方面由于网状结构的纳米纤维具有较大的比表面积、较小的离子扩散距离，扩大了活性物质间的接触机率，提高了纳米纤维材料的电化学效应，使材料的电容性能得以最大限度的发挥，另一方面由于运用静电纺丝法制备电极材料过程中，未向材料中添加导电剂和粘结剂，这也提高了电极材料的利用率，使材料的电化学性能得以最优发挥。

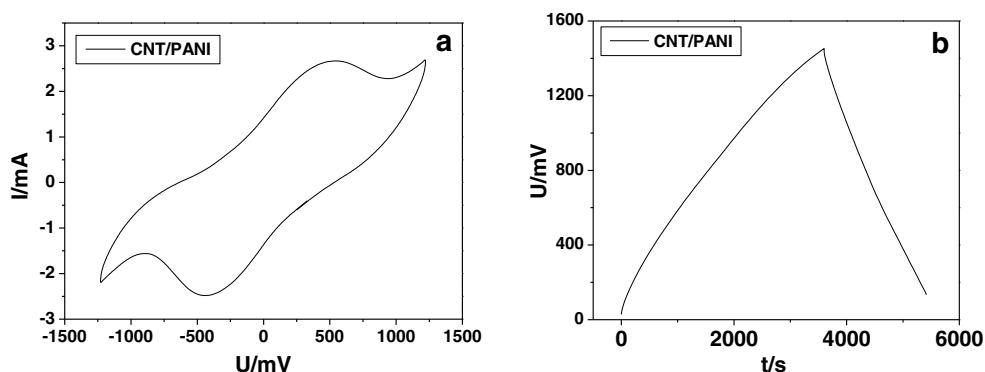


图 1 CNT/PANI 纳米纤维组装成电化学电容器的循环伏安图 (a) 和恒流充放电图 (b)

Fig. 1 Cyclic voltammograms (a) and galvanostatic charging-discharging curve (b) of the ESC based on the CNT/PANI nanometer fiber film

#### 4. 结论

使用静电纺丝法制备了高长径比的网状 CNT/PANI 纳米纤维，并应用于超级电容器的电极材料，结果显示，该纳米纤维具有响应电流大、电导率高、比容量较大等优点，表明静电纺丝法是制备电极材料的又一优良方法，在电极制备领域具有广泛的应用前景。

#### Acknowledgements

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50907056, 50588201), the Changjiang Scholars and Innovative Team Program of China (IRT0751), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (SWJTU09CX053), and the Applied Basic Research Funds of Sichuan Province (2008JY0061).

#### References

- [1] Oyama N, Tatasuma T, Sato Y, et al. Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density. *Nature* 1995; **373**(6515): 598-600.
- [2] Chen L, Yu YH, Mao HP, et al. Synthesis of Amino-capped Aniline Pentamer and UV-Vis Spectral Study. *Chem J Chinese U*

- 2004; **25(9)**: 1768-70.
- [3] Chao DM, Chen JY, Lu XF, et al. SEM study of the morphology of high molecular weight polyaniline. *Synth Met* 2005; **150(1)**: 47-51.
- [4] Cochet M, Maser WK, Benito AM, et al. Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: 'in-situ' polymerization and charge transfer through site-selective interaction. *Chem Commun* 2001; **16(1)**:1450-1.
- [5] Zhang XT, Zhang J, Wang RM, et al. Cationic Surfactant Directed Polyaniline/CNT Nanocables: Synthesis, Characterization, and Enhanced Electrical Properties. *Carbon* 2004; **42 (8-9)**: 1455-61.
- [6] Feng W, Bai XD, Lian YQ, et al. Well-aligned Polyaniline-Carbon Nano-composite tubes Films by Adsorption and Growth Carbon. *Carbon* 2003; **41(8)**: 1551-7.
- [7] Hou HQ, Jason JG. Electrospun polyacrylonitrile nanofibers containing a high concentration of well-aligned multiwall carbon nanotubes. *Chem Mater* 2005; **17**: 967-73.
- [8] Jason JG, Hou HQ. Assembly of well-aligned multiwalled carbon nanotubes in confined polyacrylonitrile environments: Electrospun composite nanofiber sheets. *J Am Oil Chem Soc* 2004; **126**: 15754-61.
- [9] Jiang Q, Song LJ, Zhao Y, et al. Catalytic chemical vapor deposition of carbon nanotubes using Ni-La-O precursors. *Mater Lett* 2007; **61(13)**: 2749-52.
- [10] Jiang Q, Liu BC, Qu MZ, et al. A Study on the Relations between the Structure and the Electrochemical Capacitance of Multi-walled Carbon Nanotubes. *Acta Chim Sinica* 2002; **60(8)**: 1539-42.
- [11] Jiang Q, LU XY, Zhao Y, et al. Effect of Microstructure's Change on Electrochemical Capacitance of Carbon Nanotubes. *Acta Phys-Chim Sin* 2004; **20(5)**: 546-9.