

·研究简报·

聚苯胺/分级碳纳米管复合材料的制备与性能研究*

杨红生 周 啸** 张庆武

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

关键词 聚苯胺, 碳纳米管分级处理, 导电聚合物, 复合材料

在众多的导电高分子中,聚苯胺具有原料易得、合成简便、能进行快速与可逆的氧化还原反应、可储存高密度的电荷等优点,在能源、光电子器件、电容器、传感器、分子导线和分子器件,以及电磁屏蔽、金属防腐和隐身技术等领域有着诱人的应用前景^[1].近年来,将导电聚苯胺用于超电容器,倍受人们的广泛关注^[2,3].

聚苯胺(PANI)可以作为超电容器正、负极的活性材料.这种超电容器是通过电极表面的活性物质聚苯胺发生快速可逆的p型掺杂-去掺杂过程来储存和释放电荷的.但是,聚苯胺的电导率和聚苯胺的掺杂度有着密切的关系,这使得聚苯胺电极的电导率随充放电状态的变化而发生变化.如在充满电时,聚苯胺正极处于完全掺杂状态,表现出良好的导电性,而此时聚苯胺负极则处于完全去掺杂状态,表现出绝缘性,这对于提高聚苯胺超电容器的比功率很不利.

碳纳米管以其集中分布的纳米级尺寸、高的有效比表面积、良好的导电性和优良的化学稳定性,近年来成为人们研究的热点^[4].1991年11月,日本电器公司的电镜专家 Iijima^[5]首先在高分辨透射电子显微镜观察样品时发现了碳纳米管,引起了人们的广泛关注.碳纳米管的直径是纳米级的,长度可以达到微米或者更长,具有很大的长径比,这使得碳纳米管具有很高的比表面、在更大的空间具有很高的导电性.在聚苯胺中加入少量的碳纳米管后,由于后者的高导电性及相互之间易形成网络结构的优点,就可以极大地改善聚苯胺的导电性能和力学性能.但通常情况下碳纳米管易于团聚,分散性较差,所以如何使碳纳米管在聚苯胺中能够均匀分散是制备优质复合材料的关键

所在^[6].

在目前关于聚苯胺碳纳米管复合材料的研究报道中,解决碳纳米管团聚的主要方法有超声分散^[7]、加热回流^[8]和持续搅拌^[9]等.本文采用碳纳米管分级处理与苯胺在分级碳纳米管(FCNTs)分散液中直接聚合相结合的方法制备了聚苯胺-分级碳纳米管复合材料(PANI/FCNTs),研究了分级碳纳米管在聚苯胺中的分散状况以及这种复合材料的振实密度、电导率和热稳定性.

1 主要原料

苯胺,分析纯,天津市化学试剂一厂,减压蒸馏后使用;HCl, H₂SO₄ 和 HNO₃,均为分析纯,天津市化学试剂三厂;碳纳米管采用催化化学气相沉积法制备,并通过高温真空处理去除金属杂质,由北京市绿色反应工程与工艺重点实验室提供.

2 碳纳米管的分级处理

将5g碳纳米管放入200mL的浓硝酸和浓硫酸配制的混酸(体积比1:3)中,在室温下超声处理10h,去掉沉淀,取其上层溶液过滤,得到分级碳纳米管滤饼,用去离子水将滤饼冲洗干净,再将滤饼放入去离子水中,在超声作用下配制成分级碳纳米管分散液.

3 苯胺在分级碳纳米管分散液中的直接聚合

在氮气保护下,依次将去离子水、盐酸、分级碳纳米管分散液加入到三颈瓶中,搅拌并超声作用30min,再加入苯胺,搅拌并超声作用30min.继续搅拌并于0℃下恒温30min后,逐滴滴入(NH₄)₂S₂O₈溶液,使苯胺在分级碳纳米管分散液中直接聚合.这时,控制体系的初始酸含量为2mol/L, [盐酸]/[苯胺]=4(摩尔比), 分级碳纳米管/苯胺=0.1(质量比), [(NH₄)₂S₂O₈]/[苯胺]=1

* 2004-02-04 收稿, 2004-03-26 修稿; ** 通讯联系人

(摩尔比).在0℃下搅拌反应4 h后,停止聚合反应,减压过滤,将滤饼用去离子水洗涤至滤液无色,再将产物在40℃下真空干燥72 h,制得实验所要的 PANi/FCNTs 复合材料.

4 苯胺的聚合(对照样品制备)

在氮气保护下,依次将去离子水、盐酸加入三颈瓶,搅拌并超声作用2 min,再加入苯胺,搅拌并超声作用30 min.继续搅拌并于0℃下恒温30 min后,逐滴滴入(NH₄)₂S₂O₈ 溶液,使苯胺聚合.这时,控制体系的初始酸含量为2 mol/L,[盐酸]/[苯胺]=4(摩尔比),[(NH₄)₂S₂O₈]/[苯胺]=1(摩尔比).其余步骤与上一小节相同.

5 表征方法

所得 PANi/FCNTs 复合材料中 PANi 的产率按照公式(1)计算, PANi/FCNTs 复合材料中 FCNTs 的质量百分含量按照公式(2)计算,对照样品 PANi 的产率按照公式(3)计算.

$$R_c = (m_1 - m_2)/m_3 \tag{1}$$

$$C = m_2/m_1 \tag{2}$$

$$R_p = m_4/m_3 \tag{3}$$

式中 R_c 为 PANi/FCNTs 复合材料中 PANi 的产率, m_1 为产物 PANi/FCNTs 的质量, m_2 为实验中加入的 FCNTs 质量, m_3 为实验中加入的苯胺质量、 C 为产物 PANi/FCNTs 中 FCNTs 的质量百分含量, R_p 为对照样品 PANi 的产率, m_4 为对照样品 PANi 的质量.

样品的形貌用 XL30 S-FEG 型扫描电子显微镜观察;红外谱图用 Nicolet 560 型红外光谱仪测试,样品为溴化钾压片;样品热稳定性用 TA Instruments 的 TGA 2050 型热重分析仪分析,温度范围为室温到800℃,载气为空气,升温速率为20 K/min.

振实密度测量是将样品在玛瑙研钵中研磨后,倒入一个称量过的、细长的玻璃管中,不断振动,直到样品的体积不再变化,测量其质量;在玻璃管上划线标出物料的上端,然后将样品倒出,再将水注入玻璃管中,直到标出线为止,用水的体积作为样品的体积,根据公式(4)计算出样品的振实密度.

$$\rho = m/V \tag{4}$$

式中 ρ 、 m 和 V 分别为样品的振实密度、样品的质量和等容水的体积.

电导率测量是将样品在玛瑙研钵中研磨后,

压制成一个圆形薄片,用方形四探针法^[10]测量其电导率.

6 碳纳米管和分级碳纳米管的表面形貌

图1和图2分别是碳纳米管和分级碳纳米管的扫描电子显微像.从图1可以看出,碳纳米管是一种疏松的团聚结构,而图2则显示出分级碳纳米管的结构非常致密,表明用酸进行分级处理后可以破坏碳纳米管疏松的团聚结构,使得碳纳米管均匀分散.这对于碳纳米管在苯胺中均匀分散、制备均匀的聚苯胺/分级碳纳米管复合材料非常重要.

按上述方法测量得到的碳纳米管振实密度仅为72 kg/m³,而测得的分级碳纳米管振实密度则为420 kg/m³.比较这两个数据后同样证明了,经酸分级处理后得到的分级碳纳米管是分散得很好的.

另外,从图2还可以看出分级碳纳米管的直径在10~15 nm之间,且直径较为均一.

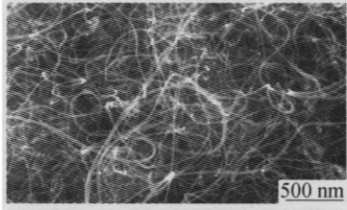


Fig. 1 SEM micrograph of the carbon nanotube

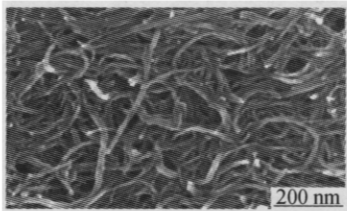


Fig. 2 SEM micrograph of the resulted fractionized carbon nanotube

7 聚苯胺/分级碳纳米管复合材料助产率和表面形貌

所得 PANi/FCNTs 复合材料的产率按照公式(1)计算,对照样品 PANi 的产率按照公式(3)计算, PANi/FCNTs 复合材料中 FCNTs 的质量百分含量按照公式(2)计算.

按上述公式计算出 PANi/FCNTs 复合材料中 PANi 的产率为93.3%,复合材料中分级碳纳米管的含量为9.7%.而在对照实验中,所得聚苯胺的产率为90.6%.这表明碳纳米管的加入,略微提高了聚苯胺的产率.

图3和图4分别是聚苯胺和 PANi/FCNTs 复

合材料的扫描电子显微像.从图 3 可以看出,纯聚苯胺产物呈颗粒状的聚集体,粒径在 100 nm 以上,颗粒之间的间隙较大.而在图 4 中用箭头标出的地方可以看到许多在图 3 中所没有观察到的条状物,它们的径向尺寸大约在 20~30 nm 之间.与图 2 中观察到的分级碳纳米管的直径为 10~15 nm 相比,可以得知这些条状物就是表面覆盖了聚苯胺的分级碳纳米管,包覆层厚度在 5~10 nm 左右.图 4 中也观察到颗粒状物,它们的形状特点与图 3 中的聚苯胺颗粒类同,但尺寸较小.它们有可能是附着在条状物的表面,也可能是从条状物表面长出来的聚苯胺颗粒.前者是由条状物将它们连接贯通起来的,而后者则是一体的.这种结构使得碳纳米管在较低体积比时就可以明显改善聚苯胺的导电性能.

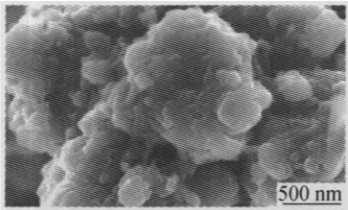


Fig. 3 SEM micrograph of the resulted polyaniline synthesized by a similar chemical method

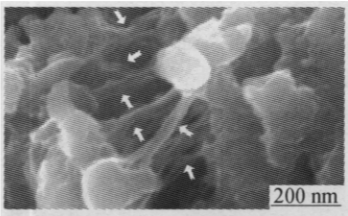


Fig. 4 SEM micrograph of the resulted polyaniline/fractionized carbon nanotube composite prepared by *in situ* polymerization method

8 聚苯胺/分级碳纳米管复合材料的红外分析

对聚苯胺(a)、聚苯胺-分级碳纳米管复合材料(b)和分级碳纳米管(c)进行了红外分析.从图 5 可以看出,(a)谱图在 3415cm⁻¹、1562cm⁻¹、1473cm⁻¹、1290cm⁻¹和 1107cm⁻¹处有较强的吸收峰;(b)谱图在 3415cm⁻¹、1560cm⁻¹、1473cm⁻¹、1288cm⁻¹和 1105cm⁻¹处有吸收峰;(c)谱图上没有明显的特征峰.说明(b)谱图包含了谱图(a)的许多特征峰,从而表明确实形成了 PANi/FCNTs 复合材料.

9 聚苯胺份级碳纳米管复合材料的振实密度和电导率

表 1 是聚苯胺/分级碳纳米管复合材料和聚

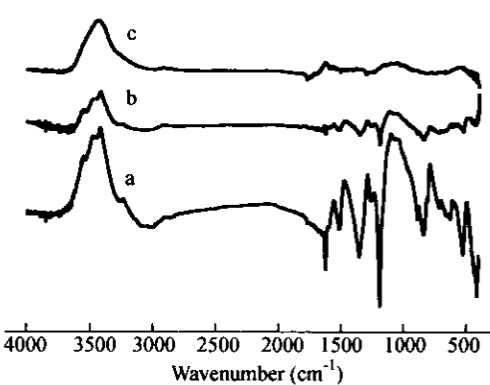


Fig. 5 FTIR spectra of polyaniline (a), polyaniline/fractionized carbon nanotube composite(b) and fractionized carbon nanotubes(c)

苯胺的密度以及它们压片的电导率.由表中数据可知,聚苯胺/分级碳纳米管复合材料的振实密度为 440 kg/m³,它比聚苯胺的振实密度(242 kg/m³)提高了 82%,同时也高于分级碳纳米管的振实密度(420 kg/m³).这表明聚苯胺和分级碳纳米管采用本文的实验方法复合以后,复合材料的孔隙率降低了.因而将这种复合材料用作超电容器的电极材料时,可以提高超电容器的体积比能量,从而减小超电容器的尺寸.

从表 1 还可看出,聚苯胺的电导率为 11 S/m,而聚苯胺/分级碳纳米管复合材料的电导率为 173 S/m,提高了 1400%.这表明碳纳米管的加入,可以大大增加聚苯胺的电导率.其原因是碳纳米管具有良好的电导率、很大的长径比及相互之间易形成网络结构的优点,使得电子的传输速度更快.

Table 1 Apparent density and conductivity of PANi/PCNTs and PANi

Materials	PANi/FCNTs	PANi
Apparent density(kg/m ³)	440	242
Conductivity(S/m)	173	11

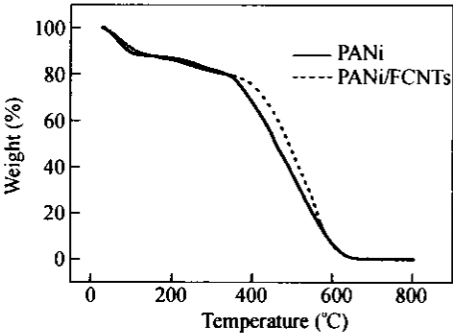


Fig. 6 Thermogravimetric analysis of polyaniline/fractionized carbon nanotube composite and polyaniline

10 聚苯胺/分级碳纳米管复合材料的热稳定性

图 6 是聚苯胺/分级碳纳米管复合材料和聚苯胺的 TGA 图.它们的热失重曲线大致可分为四段:第一段主要对应于去掺杂过程;第二段主要对应于聚苯胺或碳纳米管局部的氧化和结构破坏;第三段主要对应于聚苯胺或碳纳米管在空气中的燃烧失重;第四段对应于残留物与杂质.

对比两条曲线可以看出,聚苯胺/分级碳纳米管复合材料开始快速燃烧失重的温度是 400℃,

比聚苯胺的相应温度提高了约 50℃,表明该复合材料的热稳定性比聚苯胺有所提高.

总体来说,本研究结果表明分级碳纳米管在聚苯胺中分散均匀,所形成的复合材料与纯聚苯胺相比,振实密度提高了 82%、电导率提高了一个数量级、热稳定性也有所提高.

致谢 本课题得到湖南湘怡中元科技股份有限公司的资助,在此深表谢意;同时还要感谢清华大学化工系魏飞教授和罗国华副教授在碳纳米管研究方面的有益指导.

REFERENCES

- 1 Wan Meixiang(万梅香). Polymer Bulletin(高分子通报),1999,(3):47~53
- 2 Yang Hongsheng(杨红生),Zhou Xiao(周啸),Feng Tianfu(冯天富),Tang Xiaoping(汤孝平). Electronic Components & Materials(电子元件与材料),2003,22(2):13~16
- 3 Yang Hongsheng(杨红生),Zhou Xiao(周啸),Jiang Cuiling(姜翠玲),Wang Dequan(王德全). Electronic Components & Materials(电子元件与材料),2003,22(3):38~42
- 4 Javey A,Guo J,Wang Q,Lundstrom M,Dai H J. Nature,2003,424:654~657
- 5 Iijima Sumio. Nature,1991,354:56~58
- 6 Wang Yao(王焱),Wang Jun(王珺),Wei Fei(魏飞),Qian Weizhong(钱伟中),Yu Hao(余皓). Journal of Chinese Electron Microscopy Society(电子显微学报),2002,21(4):422~428
- 7 Feng Wei(封伟),Yi Wenhui(易文辉),Xu Youlong(徐友龙),Lian Yanqing(连彦青),Wang Xiaogong(王晓工),Katsumi Yoshino(吉野胜美). Acta Physica Sinica(物理学报),2003,52(5):1272~1277
- 8 Li Xiaohong,Wu Bin,Huang Jier,Zhang Jin,Liu Zhongfan,Li Hulin. Carbon,2002,41:1670~1673
- 9 Deng Jianguo,Ding Xiaobin,Zhang Wenchuan,Peng Yuxing,Wang Jianhua,Long Xingping,Li Pei,Chan Albert S C. European Polymer Journal,2002,38:2497~2501
- 10 Wiedner W H. Laboratory Notes on the Electrical and Galvanomagnetic Measurements. New York:Elsevier Scientific, Publishing Company,1979. 11~16

STUDIES ON PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYANILINE/FRACTIONIZED CARBON NANOTUBE COMPOSITES

YANG Hongsheng, ZHOU Xiao, ZHANG Qingwu

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Polyaniline/fractionized carbon nanotube composite was prepared with the polymerization of aniline in the FCNTs dispersed liquid. The SEM micrographs indicate that carbon nanotubes are coated with polyaniline; the thickness of the polyaniline on carbon nanotubes is about 5~10 nm; and carbon nanotubes were dispersed well in the composite on the nanometer scale. The apparent density and the electrical conductivity of the polyaniline/fractionized carbon nanotube composite are 440 kg/m³ and 173 S/m, respectively. As compared with polyaniline, the apparent density and the conductivity of the composite increased by about 82% and 1400%, respectively. TGA tests indicate that the composite has better thermal-stability than that of polyaniline.

Key words Polyaniline, Carbon nanotube fractionation treatment, Conducting polymer, Composite