

# CNFs/PANI复合纤维的可控制备及电化学性能研究

卜焱, 郭丽莹, 胡铭琪, 刘美琳, 邹云伟, 周雪娇\*

哈尔滨师范大学光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2023年11月7日; 录用日期: 2023年12月6日; 发布日期: 2023年12月18日

## 摘要

本文通过静电纺丝技术制备出电导率良好的自支撑碳纳米纤维网络(CNFs)作为电极内部的集流器, 并在室温下采用重复化学原位聚合法在CNFs表面均匀沉积一层聚苯胺(PANI)聚合物, 成功制备出一维3D的CNFs/PANI独立复合电极。采用扫描电子显微镜和X射线衍射仪对样品形貌和组成成分进行详细分析。在三电极体系下, CNFs/PANI复合电极的比电容达到了412 F/g, 在经过5000次充放电循环后比电容仍保持初始比电容81%。

## 关键词

电化学, 静电纺丝, 比电容, CNFs/PAN复合电极, 化学聚合

# Controllable Preparation and Electrochemical Properties Study of CNFs/PANI Composite Fibers

Yan Bu, Liying Guo, Mingqi Hu, Meilin Liu, Yunwei Zou, Xuejiao Zhou\*

Key Laboratory of Optoelectronic Bandgap Materials, Ministry of Education, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Nov. 7<sup>th</sup>, 2023; accepted: Dec. 6<sup>th</sup>, 2023; published: Dec. 18<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

In this paper, the self-supported carbon nanofiber networks (CNFs) with good electrical conductivity were prepared by electrospinning as the collector inside the electrode, and a layer of poly-

\*通讯作者。

文章引用: 卜焱, 郭丽莹, 胡铭琪, 刘美琳, 邹云伟, 周雪娇. CNFs/PANI 复合纤维的可控制备及电化学性能研究[J]. 材料科学, 2023, 13(12): 1036-1042. DOI: 10.12677/ms.2023.1312116

niline (PANI) polymer was uniformly deposited on the surface of CNFs by repeated chemical *in situ* polymerization at room temperature, and the one-dimensional 3D CNFs/PANI independent composite electrode was successfully prepared. The sample morphology and composition were analyzed in detail by scanning electron microscopy and X-ray diffractometer. In the three-electrode system, the specific capacitance of CNFs/PANI composite electrode reached 41 F/g, and the initial specific capacitance remained 81% after 5000 charge and discharge cycles.

## Keywords

Electrochemistry, Electrospinning, Specific Capacitance, CNFs/PAN Composite Electrode, Chemical Polymerization

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

具有自支撑结构的电极材料在电化学储能领域备受关注。碳纳米纤维(CNFs)作具有独特的三维网毡结构、通过预氧化烧结可获得导电性高、柔韧性强的纤维膜材料,这种特性更有利于制作成具有自支撑性能的电极材料[1]。但是 CNFs 的能量密度比较低,研究者通过将赝电容材料与 CNFs 构筑复合电极以提高其能量密度和功率密度。

聚苯胺(PANI)作为赝电容材料在储能领域具有良好的市场前景,它是一种低成本、灵活、高电导率和高理论比电容值的导电聚合物。但由于 PANI 在循环过程中会持续的膨胀收缩,会降低电极的循环稳定性。因此将 PANI 与 CNFs 等碳基材料复合形成纳米复合材料,有利于提高电极的力学性能和电化学性能。有研究报道在 CNFs 上生长针状的 PANI 纳米线,但随着 PANI 负载质量的增加, PANI 表面易团聚,很难获得表面均一的复合材料[2]。团聚体会减少暴露的活性位点数目,导致其比电容逐渐降低[3]。因此,在 CNFs 上生长均匀的 PANI 纳米层是获得电极材料良好电化学性能的关键。

在本研究中,我们采用静电纺丝技术制备 CNFs,并采用原位化学聚合法在 CNFs 表面均匀沉积 PANI 覆盖层,成功制备出 CNFs/PANI 复合材料。在 0.5 A/g 下, CNFs/PANI 复合材料的比电容高达 412 F/g,在经过 5000 次充放电循环后比电容仍保持初始比电容的 81%。因此, CNFs/PANI 复合材料具有较高的比电容和良好的电化学稳定性,未来在储能领域具有潜在应用前景。

## 2. 实验部分

### 2.1. 化学试剂

聚丙烯腈, N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 苯胺, 氯化铁( $\text{FeCl}_3$ ), 盐酸, 硝酸, 硫酸。

### 2.2. CNFs/PANI 的制备

#### 2.2.1. CNFs 的制备

将 1 g 的 PAN 粉末与 10 ml 的 DMF 溶液混合,并在室温(约 25°C)下搅拌 48 小时直至溶解。将上述溶液倒入皮下注射器中进行静电纺丝,在尖端施加 6 kV 正电压,尖端与收集器之间的距离是 15 cm。在铝箔上成功收集了 PAN 纳米纤维。将 PAN 纳米纤维置于管式炉中,在 270°C 的空气中保持 1 小时,再以 5°C/min 的速率升温至 900°C 碳化。最后,将制备的 CNFs 网络浸泡在硝酸溶液中 48 小时。

### 2.2.2. CNFs/PANI 的制备

将 9 mmol 氯化铁粉末和 6 mmol 盐酸溶解在 30 mL 蒸馏水中，将 CNFs 放入上述溶液中，缓慢搅拌 10 分钟直至溶液变成淡黄色后加入 4.5 mmol 苯胺，并在 60℃ 下放置 12 小时，将得到的样品用无水乙醇和蒸馏水依次洗涤数次。在此基础上，再重复上述所有操作 4 次。最后，将得到的样品在干燥箱中干燥 12 小时，即 CNFs/PANI 复合材料。

## 2.3. 表征

### 2.3.1. 一般表征

采用扫描电子显微镜(SEM, SU70, Hitachi, Japan)观察样品形貌，采用反射模式的 D/max2600 和 Cu-ka 辐射( $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ) (Rigaku、日本)的 X 射线衍射仪(XRD)分析样品晶体结构。

### 2.3.2. 电化学表征

采用 VMP 3 型电化学工作站在三电极体系下进行电化学测试。在三电极结构中，CNFs/PANI 复合材料(质量：约 0.5~1 mg；面积：约 0.5\*0.5  $\text{cm}^2$ ；厚度：约 20  $\mu\text{m}$ )在 3 Mpa 压力下压在不锈钢网中制备出工作电极。Ag/AgCl 电极作为参比电极。铂片作为对电极。通过应用 5 mV 信号，在开路电压下，在 100 kHz~10 mHz 的频率范围内进行了电化学阻抗谱分析。上述电化学测试均在室温(约 25℃)下 1 mol 硫酸电解质中进行。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 样品形貌与结构表征

采用了扫描电镜分析方法对所有样品的表面形态和微观结构进行分析。图 1 所示为电纺丝 CNFs 和从 CNFs/PANI 的 SEM 图像。图 1(a)中显示电纺 CNFs 呈超长的一维纳米结构，表面非常光滑，直径较窄，CNFs 网络形成三维多孔结构，有良好的灵活性[4]。这些特性有助于提高复合纤维电化学的循环稳定性。图 1(b)中 CNFs/PANI 复合纤维也呈现超长的一维纳米结构。与 CNFs 相比，在聚合 5 次后 CNFs/PANI 复合纤维的表面形貌发生显著变化，CNFs/PANI 复合纤维直径明显增加，这是由于 PANI 纳米结构均匀地生长在 CNFs 表面，随着反复聚合次数的增多，在表面生长的 PANI 纳米结构的负载量也随之增加，CNFs/PANI 复合纤维的直径也会随之改变[5]。值得注意的是，CNFs/PANI 复合纤维中沉积的 PANI 纳米片在重复聚合 5 次后，均匀性仍保持良好，这非常有利于 CNFs/PANI 复合材料电化学性能的提高。

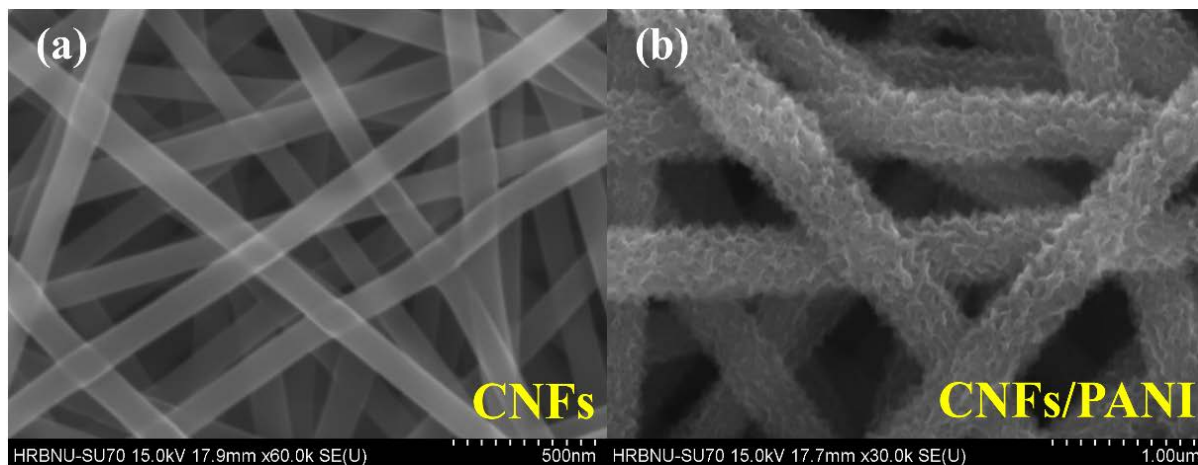


Figure 1. SEM images of (a) CNFs and (b) CNFs/PANI

图 1. CNFs 和 CNFs/PANI 的 SEM 图像

采用 XRD 分析方法表征了 CNFs/PANI 复合纤维的晶体结构。图 2 所示为 CNFs 和 CNFs/PANI 复合纤维的 XRD 衍射图。在 CNFs 衍射图中, 位于  $23.5^\circ$  处有一个宽峰, 这是典型的石墨碳的(002)层间峰[6]。在 CNFs/PANI 衍射图中, 位于  $15^\circ$  和  $25.5^\circ$  处有两个特征峰, 这两个特征峰分别对应 PANI 的(011)和(200)晶面, 但由于 PANI 属于高聚物, 结晶性比较差, 特征峰并不明显[7]。上述结果均表明, 苯胺单体成功原位聚合形成 PANI 并沉积在 CNFs 表面, 形成 CNFs/PANI 复合结构。

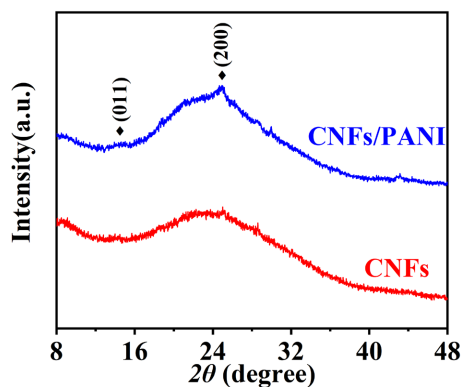


Figure 2. XRD patterns of the as-fabricated CNFs and CNFs/PANI

图 2. CNFs 和 CNFs/PANI 的 XRD 图像

### 3.2. 电化学性能研究

采用循环伏安法(CV)和恒流充放电法(GCD)对 CNFs/PANI 复合电极电化学性能的进行分析测试。图 3 所示是 CNFs 和 CNFs/PANI 在扫描速率为  $5 \text{ mV/s}$  时的 CV 曲线和电流密度为  $0.5 \text{ A/g}$  时的 GCD 曲线。图 3(a)中 CNFs 的 CV 曲线没有氧化还原峰, 这是因为 CNFs 的储能机制是双层电容储能机制[8]。CNFs/PANI 的 CV 曲线中可以观察到有两对氧化还原峰, 这归因于半导体还原态聚苯胺与导电电极翠绿亚胺状态之间的电子跃迁和翠绿亚胺氧化态的法拉第变换[9]。因此, 双层电容和赝电容共同作用导致 CNFs/PANI 的 CV 曲线具有不对称性。图 3(b)中 CNFs/PANI 复合电极的放电时间与 CNFs 电极相比显著增加, 在  $0.5 \text{ A/g}$  电流密度下比电容达到  $412 \text{ F/g}$ 。CNFs/PANI 的 GCD 曲线表现出略微弯曲形状, 这是由于 CNFs/PANI 复合电极的双层电容和赝电容共同作用的结果[10]。

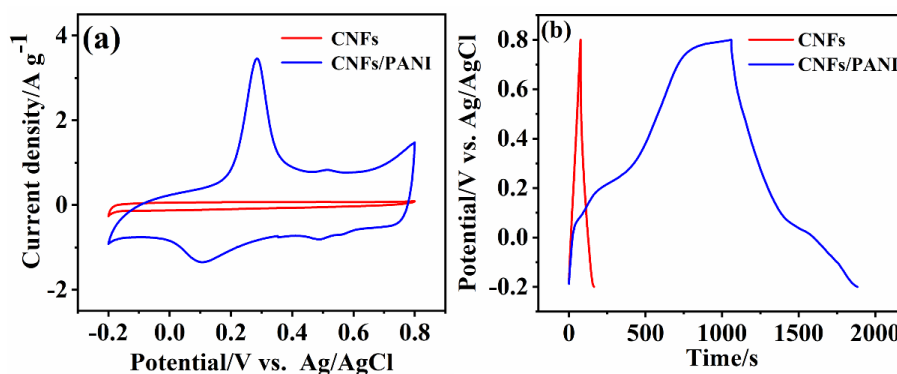


Figure 3. (a) CV curves at the scan rate of  $5 \text{ mV/s}$  and (b) GCD curves at the current density of  $0.5 \text{ A/g}$  of CNFs and CNFs/PANI

图 3. CNFs 和 CNFs/PANI 在扫描速率为  $5 \text{ mV/s}$  时的 CV 曲线和电流密度为  $0.5 \text{ A/g}$  时的 GCD 曲线

图 4(a)和图 4(b)所示分别是 CNFs/PANI 复合电极在不同扫速下的 CV 曲线和不同电流密度下的 GCD 曲线。图 4(a)中在 5 到 100 mV/s 不同扫速下 CNFs/PANI 的电容行为表现良好。与 CNFs 相比, CNFs/PANI 复合纤维表面的 PANI 覆盖层缩短了离子传输距离, 有利于储能效率的提高[11]。随着扫描速率的增加, CNFs/PANI 的氧化还原峰电位出现偏移, 这可能是电化学极化导致的[12]。较高的扫描速率也会使电极材料反应不够充分, 不利于离子的扩散[13]。图 4(b)是在 -0.2 V 到 0.8 V 的电压窗口下测得的 CNFs/PANI 的 GCD 曲线。在 0.5 A/g 下的 GCD 曲线比电容最大, 这归因于在较小电流密度下离子能够更充分的扩散到 CNFs/PANI 复合材料中, 有利于比电容的提高[14]。随着电流密度的增大, 比电容下降, 这与离子扩散不充分有关[15]。

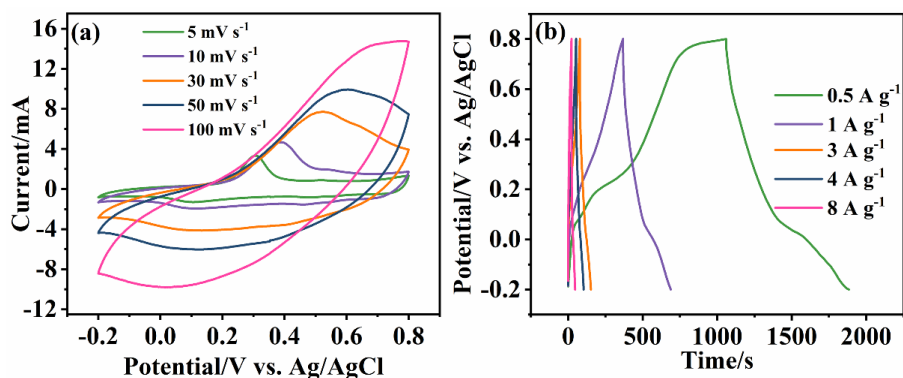


Figure 4. CV curves for CNFs/PANI at different scan rates and GCD curves at the different current density

图 4. CNFs/PANI 在不同扫速下的 CV 曲线和不同电流密度下的 GCD 曲线

通过电化学阻抗谱分析法(EIS)分析了 CNFs/PANI 的电化学性质。图 5 是 CNFs 和 CNFs/PANI 的阻抗分析图谱。在高频区域中, 阻抗( $Z'$ )实部的截距代表串联电阻( $R_s$ ) [16], CNFs 和 CNFs/PANI 复合电极的  $R_s$  值分别是 0.77  $\Omega$  和 0.55  $\Omega$ , 这代表 CNFs/PANI 复合电极与集电极之间有更小的接触电阻[17], 这归因于 CNFs/PANI 表面的 PANI 导电聚合物提高了复合电极的电导率。在中频区域中, 半圆弧半径代表电荷转移电阻( $R_{ct}$ ) [18], CNFs 和 CNFs/PANI 复合电极的  $R_{ct}$  值分别是 21.2  $\Omega$  和 3.52  $\Omega$ , 这是由于 PANI 的加入缩小了电极的电荷转移电阻, 提高了电极的电活性[19]。在低频区域中, CNFs/PANI 复合电极的直线区域的斜率几乎垂直于实轴, 这表示了理想的电容性能, 与 CNFs 相比具有更快的离子转移速率[20]。

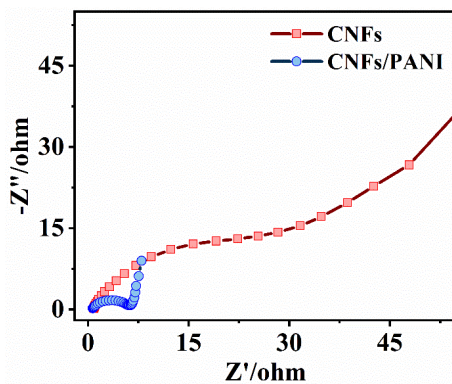


Figure 5. Nyquist plots of the CNFs and CNFs/PANI

图 5. CNFs 和 CNFs/PANI 的阻抗分析图谱

图 6 所示是在电流密度为 1 A/g 时测量 CNFs/PANI 复合纤维的长期循环稳定性测试。在经过 5000 次充放电循环后比电容仍保持初始比电容的 81%，这说明该复合纤维具有良好的循环稳定性[21]。CNFs 的力学性能良好，PANI 沉积在 CNFs 表面形成紧凑的复合结构，有助于 CNFs/PANI 复合纤维循环稳定性的提高[22]。在大约第 3400 圈时电容有轻微的波动，这归因于循环前期电极没有充分活化[23]。

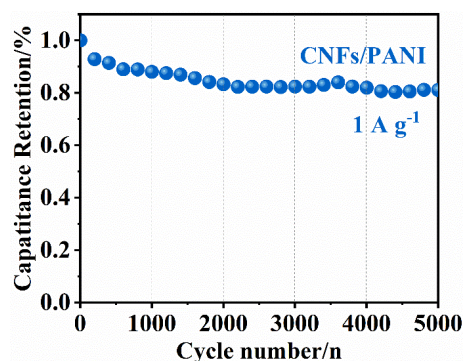


Figure 6. Cycling stability test of CNFs/PANI at the current density of 1 A/g

图 6. CNFs/PANI 在 1 A/g 下的循环稳定性测试

#### 4. 结论

综上所述，通过静电纺丝技术和原位聚合法成功制备了 CNFs/PANI 复合纤维。此方法显著提高了 PANI 在 CNFs 表面沉积的均匀性，这有利于实现 CNFs/PANI 复合材料的高电化学性能。5 次聚合后 CNFs/PANI 复合材料在 0.5 A/g 下比电容高达 412 F/g。经过 5000 次充放电循环测试后，比电容仍保持初始比电容的 81%，具有良好的循环稳定性。这些结果都说明该策略可能在未来柔性电子产品等方面有很好的发展和应用前景。

#### 基金项目

本文由黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(项目批准号 UNPYSCT-2020126); 哈尔滨师范大学研究生创新项目(项目批准号 HSDSSCX2023-18); 黑龙江省大学生创新创业项目: Janus 型 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ag 中空纤维的构筑; 国家自然科学基金(项目批准号 52102229)资助。

#### 参考文献

- [1] Conway, B.E. (1991) Transition from “Supercapacitors” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. *Journal of the Electrochemical Society*, **138**, 1539-1548. <https://doi.org/10.1149/1.2085829>
- [2] Xiong, G.P., Meng, C.Z., Reifengerger, R.G. and Fisher, T.S. (2014) Graphitic Petal Electrodes for All-Solid-State Flexible Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, **4**, Article ID: 1300515. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300515>
- [3] Lu, X.H., Yu, M.H., Wang, G.M., Tong, Y.X. and Li, Y. (2014) Flexible Solid-State Supercapacitors: Design, Fabrication and Applications. *Energy & Environmental Science*, **7**, 2160-2181. <https://doi.org/10.1039/c4ee00960f>
- [4] Tamilarasan, P. and Ramaprabhu, S. (2013) Graphene Based All-Solid-State Supercapacitors with Ionic Liquid Incorporated Polyacrylonitrile Electrolyte. *Energy*, **51**, 374-381. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.11.037>
- [5] Xiong, G.P., Meng, C.Z., Reifengerger, R.G., Irazuqui, P.P. and Fisher, T.S. (2014) A Review of Graphene-Based Electrochemical Microsupercapacitors. *Electroanalysis*, **26**, 30-51. <https://doi.org/10.1002/elan.201300238>
- [6] Gwon, H., Kim, H.S., Lee, K.U., Seo, D.H., Park, Y.C., Lee, Y.S., et al. (2011) Flexible Energy Storage Devices Based on Graphene Paper. *Energy & Environmental Science*, **4**, 1277-1283. <https://doi.org/10.1039/c0ee00640h>

- [7] Wang, K., Zhao, P., Zhou, X.M., Wu, H.P. and Wei, Z.X. (2011) Flexible Supercapacitors Based on Cloth-Supported Electrodes of Conducting Polymer Nanowire Array/SWCNT Composites. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 16373-16378. <https://doi.org/10.1039/c1jm13722k>
- [8] Xu, C.K., Wu, J.M., Desai, U.V. and Gao, D. (2011) Multilayer Assembly of Nanowire Arrays for Dye-Sensitized Solar Cell. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 8122-8125. <https://doi.org/10.1021/ja202135n>
- [9] Chaudhari, S., Sharma, Y., Archana, P.S., Jose, R., Ramakrishna, S., Mhaisalkar, S., *et al.* (2013) Electrospun Polyaniline Nanofibers Web Electrodes for Supercapacitors. *Journal of Applied Polymer Science*, **129**, 1660-1668. <https://doi.org/10.1002/app.38859>
- [10] Miao, F.J., Shao, C.L., Li, X.H., Lu, N., Wang, K.X., Zhang, X., *et al.* (2015) Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Freestanding Electrodes of Electrospun Polyacrylonitrile@polyaniline Core-Shell Nanofibers. *Electrochimica Acta*, **176**, 293-300. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.141>
- [11] Wang, D.W., Li, F., Zhao, J.P., Ren, W.C., Chen, Z.G., Tan, J., *et al.* (2009) Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via *in situ* Anodic Electropolymerization for High Performance Flexible Electrode. *ACS Nano*, **3**, 1745-1752. <https://doi.org/10.1021/nn900297m>
- [12] He, X.P., Gao, B., Wang, G.B., Wei, J.T. and Zhao, C. (2013) A New Nanocomposite: Carbon Cloth Based Polyaniline for an Electrochemical Supercapacitor. *Electrochim Acta*, **111**, 210-215. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.226>
- [13] Wei, J.Y., Zhang, J.N., Liu, Y., Xu, G.H., Chen, Z.M. and Xu, Q. (2013) Controlled Growth of Whiskerlike Polyaniline on Carbon Nanofibers and Their Long Cycle Life for Supercapacitors. *RSC Advances*, **3**, 3957-3962. <https://doi.org/10.1039/c3ra23040f>
- [14] Tran, C., Singhal, R., Lawrence, D. and Kalra, V. (2015) Polyaniline-Coated Freestanding Porous Carbon Nanofibers as Efficient Hybrid Electrodes for Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **293**, 373-379. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.054>
- [15] Lei, D.Y., Devarayan, K., Seo, M.K., Kim, Y.G. and Kim, B.S. (2015) Flexible Polyaniline-Decorated Carbon Fiber Nanocomposite Mats as Supercapacitors. *Materials Letters*, **154**, 173-176. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.095>
- [16] Cheng, Y.L., Huang, L., Xiao, X., Yao, B., Yuan, L.Y., Li, T.Q., *et al.* (2015) Flexible and Crosslinked N-Doped Carbon Nanofiber Network for High Performance Freestanding Supercapacitor Electrode. *Nano Energy*, **15**, 66-74. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.04.007>
- [17] Lin, W.H., Xu, K., Peng, J., Xing, Y.X., Gao, S.X., Ren, Y.Y., *et al.* (2015) Hierarchically Structured Carbon Nanofiber Silsesquioxane-Polyaniline Nanohybrids for Flexible Supercapacitor Electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 8438-8449. <https://doi.org/10.1039/C4TA06806H>
- [18] Dandekar, M.S., Arabale, G. and Vijayamohanan, K. (2005) Preparation and Characterization of Composite Electrodes of Coconut-Shell-Based Active Carbon and Hydrous Ruthenium Oxide for Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **141**, 198-203. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.008>
- [19] Luo, Z.H., Zhu, L.H., Zhang, H.Y. and Tang, H.Q. (2013) Polyaniline Uniformly Coated on Graphene Oxide Sheets as Supercapacitors Material with Improved Capacitive Properties. *Materials Chemistry and Physics*, **139**, 572-579. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.059>
- [20] Lin, Y.W. and Wu, T.M. (2009) Synthesis and Characterization of Externally Doped Sulfonated Polyaniline/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites. *Composites Science and Technology*, **69**, 2559-2565. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.07.013>
- [21] Wang, X.F., Liu, B., Wang, Q.F., Song, W.F., Hou, X.J., Chen, D., *et al.* (2013) Three-Dimensional Hierarchical GeSe<sub>2</sub> Nanostructures for High Performance Flexible All-Solid-State Supercapacitors. *Advanced Materials*, **25**, 1479-1486. <https://doi.org/10.1002/adma.201204063>
- [22] Yang, L., Cheng, S., Ding, Y., Zhu, X.B., Wang, Z.L. and Liu, M.L. (2012) Hierarchical Network Architectures of Carbon Fiber Paper Supported Cobalt Oxide Nanonet for High Capacity Pseudocapacitors. *Nano Letters*, **12**, 321-325. <https://doi.org/10.1021/nl203600x>
- [23] Lang, X.Y., Hirata, A., Fujita, T. and Chen, M.W. (2011) Nanoporous Metal/Oxide Hybrid Electrodes for Electrochemical Supercapacitors. *Nature Nanotechnology*, **6**, 232-236. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.13>