

A Novel Conductive Composites: Preparation and Electrical Property of Polypyrrole Coated Carbon Nanotubes

Bin Hao, Xiao-xi Liang, Liang-chao[†] Li, Ke-yu Chen, Qiu-shi Xiao, Feng Xu

Collge of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal Univisity, Zhejiang Jinhua, China, 321004 [†] E-mail:sky52@ zjnu.cn, 2

Abstract: A novel conductive composites, carbon nanotubes/polypyrrole (MWNTs/PPy), were prepared by the in-situ polymerization. The structure, morphology and electric properties of the composites were investigated by XRD, TGA, FT-IR, SEM, four-point technique and materials/Impendence analyzer. It showed that the composites with mole rate of initiator to monomer (n_{APs}/n_{Py}) equal to 1 and reactive time 12 h had excellent performance in conductivity and dielectric loss, and their the conductivity and dielectric loss arrived at respectively 67.8 S/cm and 6090 (0.5 GHz).

Keywords: carbon nanotubes; polypyrrole; in situ polymerization; dielectric loss

一种新的导电复合物:

聚吡咯包覆碳纳米管的制备及电性能

郝斌,梁孝锡,李良超,陈柯宇,肖秋实,许峰

浙江师范大学化学与生命科学学院,浙江金华,中国,321004

E-mail: sky52@zjnu.cn

摘 要:本文通过原位聚合法制备了一种新的导电复合物碳纳米管/聚 吡咯 (MWNTs) / PPy。用 X-射线衍射分析仪、傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、四探针测试仪和阻抗/材料分析仪表征了 碳纳米管/聚吡咯复合物的结构、形貌和电性能。实验结果表明当引发剂与单体比(*n*_{APS}/*n*_{PV})为 1/1,反 应时间为 12 h 时制备的碳纳米管/聚吡咯复合物具有良好的导电性和介电损耗性能,其电导率达和介 电损耗正切值分别达到 67.8 S/cm 和 6090 (0.5GHz)。

关键词:碳纳米管;聚吡咯;原位聚合;电损耗

1 引言

近年来,碳纳米管由于具有良好的导电性和高的 比表面及热稳定性,并作为一种良好的的支撑材料 [1,2]引起了人们广泛的兴趣。将碳纳米管与功能聚合 物,如聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等复合,不仅能够提 高聚合物的刚性和韧性,且其电导率和介电性能也有 较大的提高。

聚吡咯由于其优良的环境稳定性,良好的导电性 和氧化还原可逆性[3],被广泛地用于可充电电池[4]、 传感器[5]、抗静电材料[6]、隐身材料[7]、固体电解电 容器[8]等。Jurewicz [9]等通过电化学聚合制备 PPy/MWNTs 复合材料的电容量较 PPy 有显著提高; Seo[10]等研究了 PP/CNTs 复合物电性能,随着 CNTs 用量增加,复合物的体积电阻率逐渐减小,其逾渗阈 值介于 1 wt%~2 wt% CNTs 之间。然而,关于聚合条 件对碳纳米管/聚吡咯复合物的导电性能和介电性能 的影响罕见报道。本文以过硫酸铵为引发剂,用原位 聚合法制备碳纳米管与聚吡咯复合物,表征了复合物 的结构、形貌和电性能,研究了反应时间和引发剂与 单体摩尔比对复合物电性能的影响。

2 实验部分

^{*} 浙江省自然科学资助(Y4080417)





2.1 试剂

吡咯(在使用前减压蒸馏,低于 0℃保存),

 $(NH_4)_2S_2O_8$, C_2H_5OH , NaOH, H_3PO_4 , HCl, H_2SO_4 , +

烷基苯磺

酸(DBSA)都是分析纯试剂,在使用时没有进一步 提纯。多壁碳纳米管(MWNTs)够买于成都有机化 学有限公司,直径为30~50nm,纯度为95%。

2.2 碳纳米管/聚吡咯复合物的制备

取碳纳米管 2g 置于三颈烧瓶中,加入 100 ml 浓 硝酸 (65%),超声 10min,90 ℃磁力搅拌下回流 24 h, 抽滤,用去离子水洗涤至中性,在 60 ℃干燥 24 h 得 到纯化后的碳纳米管。

采用原位溶液聚合法制备系列碳纳米管/聚吡咯 复合物,以反应时间 12 h 为例。取 0.36 g 处理过的碳 纳米管置于三颈烧瓶中,再加入 0.454 mL (0.006 mol) 吡咯和 50 mL 0.1 mol/L H₃PO₄,超声 10 min 后,搅拌 混合均匀;将 1.369 g (0.006 mol)的(NH₄)₂S₂O₈ (APS) 溶于 15 mL 0.1 mol/L H₃PO₄,用恒压滴液漏斗控制滴 加速度慢慢加入到三颈烧瓶中(控制在 15 min 左右滴 完),搅拌,0℃反应 12 h;抽滤,分别用去离子水和 无水乙醇洗涤至滤液无色;在 60 ℃干燥 24 h 得到碳 纳米管/聚吡咯(MWNTs/PPy)粉末。

为了研究反应条件对 MWNTs/PPy 复合物电性能的影响,按照上述方法合成了不同反应时间和 APS/Py 的物质的量比等条件下的 MWNTs/PPy 复合物样品。

2.3 样品表征

用 Philps-Pw 3040/60 型 X 射线衍射仪, Cu Kα 辐射 (λ=0.15405 nm), 扫描速率4°/min 分析样品的物 相和结构;用 Crcolet Nexus 670 型傅立叶红外光谱仪, KBr 压片法测定样品的 FTIR 图谱;用 Hitachi S-4800 电子扫描显微镜 (SEM) 观察样品的形貌;用四探针 测试仪检测了样品的室温电导率;用 E4991A 网络分 析仪测试了样品在 1-3 GHz 的频率范围内的测试样品 的介电常数。

3 结果与讨论

3.1 X-射线衍射和红外光谱分析

MWNTs/PPy 复合物的 XRD 图谱(图略)中出现 了 PPy 宽的特征峰(22.8°)[x]和 MWNTs 特征峰 (25.8°和42.75°)[11];其红外光谱图(图略)中包 含了 PPy (3425,2750-3100,1556,1465 cm⁻¹)和 MWNTs (3440,1637和1182 cm⁻¹)的特征吸收。X 射线衍射和红外光谱证实了 PPy/MWNTs 复合物是由 PPy 和 MWNTs 复合而成。

3.2 形貌分析

图 1 为 MWNTs(a), PPy(b), MWNTs/PPy(c,d) 复合物的 SEM 图。由图(a)和(b)可以看出, MWNTs 粒子的尺寸约为 20~30 nm, PPy 为尺寸介于 250~350 nm 之间的球形粒子,且有一定的团聚。从图(c)和(d) 中观察到,由于在 MWNTs 外表包覆了一层 PPy,复 合物粒子的尺寸约 60 nm,明显地比 MWNTs 的大。



Figure.1 SEM images of MWNTs(a), PPy(b), MWNTs /PPy (c, d) composite

图 1 MWNTs(a), PPy(b), MWNTs /PPy (c, d) 复合物的 SEM 图

3.3 电性能分析

3.3.1 *n*_{APS}/*n*_{Py}比对 PPy/MWNTs 复合物电性能的影响

图 2 反映了 n_{APS}/n_{Py}比对 MWNTs/PPy 复合物电导率的影响。由图可以看出,复合物电导率随着 n_{APS}/n_{Py}比值的增大呈现先增大后减小的趋势,当 n_{APS}/n_{Py}=1时,电导率达到最大。一方面,强氧化性的 APS 将吡咯氧化成自由基阳离子,使其按自由基机理聚合,当



其适量时反应活性中心少,容易形成高分子量的聚合物。另一方面,根据 Nernst 方程,随着 APS 含量的不断增加,体系的氧化电势升高,过高的氧化电势可能导致聚合物链过氧化,破坏复合物分子链的载流子迁移通路,导致电导率下降。图 3 表示不同 *n*APS/*n*Py比对 MWNTs /PPy 复合物介电损耗性能的影响。由图可知,当 *n*APS/*n*Py比为 1/1 时,复合物在 0.5 GHz 的介电损耗正切值达到 6090。而 *n*APS/*n*Py不等于 1 时,复合物在 2~3 GHz 之间均有不同程度的吸收,其介电损耗正切值明显减小(<1500)。



Fig.2 Figure 2. Dependence of the coercivity on n_{APS}/n_{Py} for MWNTS/PPy composites.

图 2 nAPS/NPY 对 MWNTS/PPy 复合物电导率的影响



Figure 3. Dependence of the $Tan\delta_e$ on frequency for MWNTs/PPy composites with n_{APS}/n_{PY}

图 3 不同 n_{APS}/n_{PY} 比的 MWNTs/PPy 复合物介电损耗角正切与频 率的关系

响

图 4 是不同反应时间下 MWNTs/PPy 样品的电导 率 (n_{APS}/n_{Py} =1/1)。由图可知,当反应时间为 12 h 时,复合物的电导率最大,达 67.8 S/cm。随着反应时间的增加,复合的电导率呈下降的趋势。其原因可能 是:在一定的时间内,吡咯的共轭链随聚合时间的增加而增长,链的规整排列趋于完整,至 12 h 时,吡咯 单体已充分反应,聚合和质子掺杂趋于完全,产物共 轭链的长度达到最佳状态,且分子排列比较规整,大 π 共轭体系的电子流动性大,载流子的迁移率高,故 电导率达到最大值;随着反应时间进一步延长,链转移、吡咯环局部过氧化等副反应也随之增加,链的有 序性及共轭程度下降,导致产物的电导率下降。



Figure 4. Dependence of the coercivity on reaction time for MWNTs/PPy composites

图 4 不同反应时间 MWNTs/PPy 复合物的电导率



Figure 5. Dependence of the coercivity on on frequency for MWNTs/PPy composites at different time

图 5 不同反应时间的 MWNTs/PPy 复合物介电损耗角正切与频率的关系

图 5 为不同反应时间制备的 MWNTs/PPy 复合物的介电损耗角正切与频率的关系。由图可知,当反应时间为 12 h 时,复合物在 0.5 GHz 处的吸收峰值达

6090。而当反应时间为 6 h, 18 h 和 24 h 时, 复合物 0.3 GHz 和 2.2~3 GHz 频段均有不同程度的吸收, 但 其介电损耗正切值较小(<1000)。

4 结论

用原位聚合法制备了一系列碳纳米管/聚吡咯复 合物,XRD 图和红外光谱图证实了复合物的生成; SEM 图表明 PPy 均匀地包覆在 MWNTs 的表面,无明 显的团聚。反应条件对复合物的电导率和介电损耗有 较大的影响,当 *n*_{APS}/*n*_{PY} 为 1/1,反应时间 12 h 时制备 的碳纳米管/聚吡咯复合物具有最好的导电性和介电 损耗性能。

References (参考文献)

- [1] Phaedon Avouris, Marcus Freitag, Vasili Perebeinos. Carbon-nanotube photonics and opto- electronics [J]. *Nature Photonics, 2008, 2* (6): 341-350.
- [2] Walt A. de Heer, W. S. Bacsa, A. ChAtelain, et al. Aligned Carbon Nanotube Films: Production and Optical and Electronic Properties [J]. Science, 1995, 268 (5212): 845-847.
- [3] Skotheim TA, Elsenbaumer R, Reynolds JR, Handbook of Conducting Polymers[M]. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [4] Peter Rapta, Andreas Neudeck, Anton Bartl, et al. Microstrucuted conducting polypyrrole electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44 (20): 3483-3489.

- [5] Joseph Wang, Mustafa Musameh. Carbonnanotubes doped polypyrrole glucose biosensor
 [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 539 (1-2): 209-213.
- [6] L. Dall'Acqua, C. Tonin, R. Peila, et al. Performances and properties of intrinsic conductive cellulose-polypyrrole textiles[J]. Synthetic Metals, 2004, 146 (2): 213-221.
- [7] Jinyeol Kim, Daewon Sohn, Yuneyoung Sung, et al. Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor-phase polymerization[J]. Synthetic Metals, 2003, 132 (3): 309-313.
- [8] Yasuo Kudoh, Toshikuni Kojima, Masao Fukuyama, et al. Covering anodized aluminum with electr polymerized polypyrrole via manganese oxide layer and application to solidelectrolytic capacitor [J]. Journal of Power Sources, 1996, 60 (2): 157-163.
- [9] K. Jurewicz, S. Delpeux, V. Bertagna, et al. Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 347(1-3): 36-40.
- [10] Min-Kang Seo, Soo-Jin Park. Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 395 (1-3): 44-48.
- [11] M. Endo, K. Takeuchi, T. Hiraoka, et al. Stacking nature of graphene layers in carbon nanotubes and nanofibres[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997, 58 (11): 1707-1712.