

# 静电纺 PEDOT:PSS/PAN 纳米纤维包芯纱超级电容器电极材料的制备

孙显强, 刘凡, 赵树元, 刘让同, 邵伟力

(中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 450007)

**摘要:** 采用静电纺丝技术制备了以镀镍棉纱为芯纱的聚丙烯腈(PAN)纳米纤维包芯纱,通过接枝聚乙撑二氧噻吩-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS),设计出一种新型的纱线型超级电容器电极,并对其形貌结构和电化学性能进行了表征。结果显示,镍材料均匀地涂覆在棉纤维的表面,PEDOT:PSS均匀地接枝在PAN纳米纤维表面。该超级电容器电极材料的质量比容量高达28.75 F/g,显示出良好的电化学性能。这种超级电容器电极材料在柔性可穿戴的功能性纺织品上具有很好的应用前景。

**关键词:** 纳米纤维; 包芯纱; 镍; 棉纱; 超级电容器; 电极

**中图分类号:** TS101.922

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1001-2044(2018)11-0035-03

## Preparation of electrospun PEDOT:PSS/PAN nano fiber core-spun yarn supercapacitor electrode

SUN Xianqiang, LIU Fan, ZHAO Shuyuan, LIU Rangtong, SHAO Weili

(School of Textiles, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

**Abstract:** Polyacrylonitrile nanofiber core-spun yarns with nickel-plated cotton yarns as core yarns are prepared by electrospinning, and then are designed by in-situ polymerization poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate). A novel yarn-based supercapacitor electrode is characterized by its morphology and electrochemical properties. The results show that the nickel material is evenly coated on the surface of the cotton fiber, and the PEDOT:PSS is uniformly grafted on the surface of the PAN nanofiber. The supercapacitor electrode material has a mass specific capacity of up to 28.75 F/g, showing a good electrochemical performance. This kind of supercapacitor electrode material has a good application prospect on flexible wearable functional textiles.

**Key words:** nanofiber; corespun yarn; nickel; cotton yarn; supercapacitor; electrode

随着科技的发展,能源问题变得越来越突出,需要一种循环性能好、容量高的设备。超级电容器比容量高,循环性能好,因而日益受到关注。按电极材料不同,电容器可分为3种类型:高比表面积碳材料超级电容器<sup>[1-2]</sup>、金属氧化物超级电容器<sup>[3-7]</sup>和导电聚合物超级电容器<sup>[8-9]</sup>。在这些材料中,柔性的全固态导电聚合物类纱线型超级电容器具有很大的发展潜力,主要得益于它的高比容量、稳定的循环性能和优良的可穿戴性能<sup>[10-11]</sup>。

导电聚合物 PEDOT 是超级电容器的重要组成材料,该材料成本低、无毒性、电导率高,日益受到学者们的关注<sup>[12-16]</sup>。其中,对活性物质 PEDOT:PSS 研究也有也有了一些成果<sup>[17-18]</sup>。目前,关于静电纺制作的超级电容器的研究很少。本文采用静电纺技术在镀镍棉纱上获得一层 PAN 纳米纤维,通过原位聚合对其沉积 PEDOT:PSS,获得纱线型复合电极;并研究了镀镍时间对棉纱的电导率影响,对复合电极材料进行了红

外光谱表征;对纳米纤维包芯纱进行了氮气吸脱附分析,以及复合电极材料的电化学性能测试。结果表明,采用静电纺技术可以制备具有很高比容量的 PEDOT:PSS/PAN 纳米纤维包芯纱电极材料,该材料在未来可穿戴电子领域具有广阔的应用前景。

## 1 试验部分

### 1.1 镍棉复合纱线的准备

商业用棉纱放入 0.25 mol/L 的 NaOH 水溶液中在 80℃ 条件下处理 1 h,然后在 50℃ 的条件下干燥 10 min,以便除去多余的杂质。将清洗干燥好的棉纱线放入 50 mL 浓度为 0.20 mol/L 的六水合硫酸镍和浓度为 0.55 mol/L 的盐酸混合水溶液中浸渍 10 min,取出置于 50 mL 浓度为 0.26 mol/L 的硼氢化钠和浓度为 0.25 mol/L 氢氧化钠混合水溶液中浸渍 10 min,取出并用去离子水清洗后置于 100 mL 化学电镀液中。化学电镀液的组成:0.12 mol/L 六水合硫酸镍,0.14 mol/L 次亚磷酸钠,0.84 mol/L 氯化铵,0.10 mol/L 柠檬酸三钠和 2.5 mL 氨水。

### 1.2 静电纺丝 PAN 包芯纱的准备

将镀镍纱线两端固定在一个电动机上,在高压电

收稿日期: 2017-05-02

作者简介: 孙显强(1993—),男,河南固始人,主要从事纳米储能材料研究。

通信作者: 邵伟力。E-mail: weilishao@163.com。

场的环境下,PAN 纳米纤维被卷绕在镀镍纱线上,获得 PAN 包芯纱。纺丝电压为 15 kV,纺丝距离 16 cm,纺丝速度 0.01 mm/min。

### 1.3 PEDOT:PSS/PAN/Ni 棉复合电极的制作

首先,制备 50 mmol/L 的 3,4-乙烯二氧噻吩和 50 mmol/L 聚苯乙烯磺酸盐的混合三氯甲烷溶液。其次,将 PAN 包芯纱放入该溶液充分浸泡 30 min。最后,用胶头滴管取 5 mL 浓度为 75 mmol/L 的三氯化铁的乙醇溶液置于纱线上,在 20℃~25℃ 的温度下,反应 24 h。

### 1.4 表征

材料表面形貌和结构由 Zeiss Merlin Compact 场发射扫描电镜(德国蔡司公司)测定。氮气吸脱附试验由 ASIQM000000-6 型全自动 BET 氮吸附法比表面测定仪(美国康塔仪器公司)测定。红外光谱由 German Bruker Tensor 37 型红外光谱仪(德国布鲁克公司)测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米纤维纱线加工过程的形貌分析

纱线扫描电镜图见图 1。

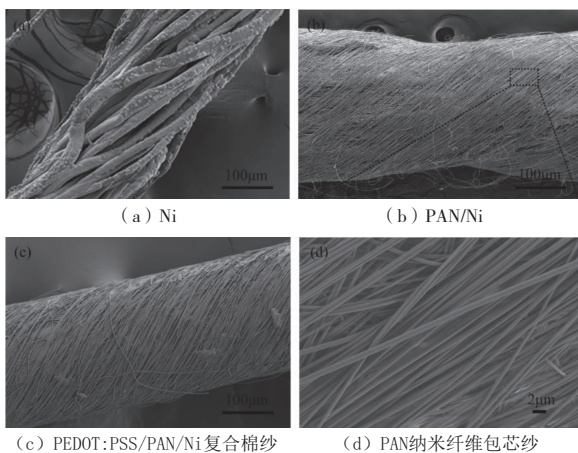


图 1 纱线扫描电镜图

为了观察加工过程中纱线的形貌,采用扫描电镜进行试验。由图 1(a)可见,Ni 材料均匀和密集地涂在棉纤维的表面,镀镍棉纱直径为  $(230 \pm 15) \mu\text{m}$ 。此外,由图 1(b)、(d)可以看出,通过静电纺丝技术,包覆在镀镍棉纱表面的 PAN 纳米纤维相互平行,并具有一定的取向度。此外,从图 1(c)可以看出,在接枝 24 h 后,导电聚合物 PEDOT:PSS 能够均匀地涂覆在 PAN 纳米纤维表面。

### 2.2 镀镍棉纱导电率分析

棉纱的导电性对于电化学材料有着至关重要的影

响,有必要对其电导率进行测试。镀镍棉纱的 I-V 曲线见图 2。

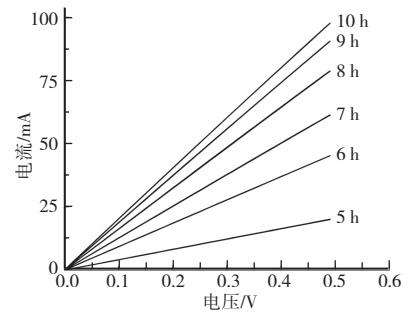


图 2 5 cm 镀镍纱线不同处理时间的 I-V 曲线

由图 2 可见,随着纱线镀镍时间的增加,纱线的电阻率先增加后减小,最后趋于平缓 ( $1.01 \Omega/\text{cm}$ )。这是由于溶液中镍的总固体含量是确定的,限制了其导电率。另外,镀镍的棉纱在保持纺织材料柔韧性的同时也拥有较高的导电率。本文选择最佳镀镍时间为 9 h 的棉纱。

### 2.3 氮气吸脱附试验分析

PAN 纳米纤维包芯纱的比表面积对电极材料的电化学性能有重要影响,因此对其进行氮气吸脱附测试,见图 3。

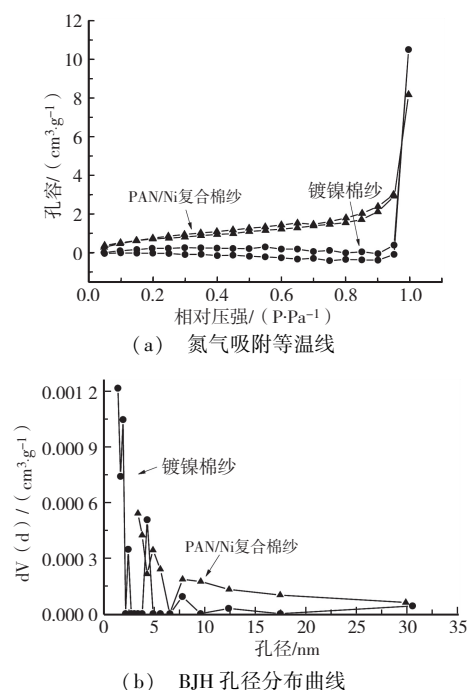


图 3 镀镍棉纱和 PAN 纳米纤维包芯纱的氮气吸附等温线和 BJH 孔径分布曲线

由图 3 可见,与比表面积为  $1.755 \text{ m}^2/\text{g}$  的镀镍棉纱相比,PAN 纳米纤维包芯纱显示出了高达  $3.549 \text{ m}^2/\text{g}$  的比表面积。同时 PAN 纳米纤维包芯纱的总孔容高

达  $0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$  (镀镍棉纱为  $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ )。PAN 纳米纤维包覆纱线不仅拥有更大的比表面积而且也占有介孔的结构。这有利于吸附更多的  $\text{Fe}^{3+}$  离子,从而使得更多 PEDOT:PSS 颗粒沉积在纱线上,提高电极材料的电化学反应。BET 比表面积测试结果表明,PAN 纳米纤维包芯纱具有介孔结构。通过沉积 PEDOT:PSS 到 PAN 纳米纤维包芯纱上,使电极活性材料的有效比表面积足够大,从而容纳更多参与反应的迁移电荷。因此,使得电极材料的电荷存储的能力得到进一步提升。

### 2.4 红外光谱分析

PAN 纳米纤维包芯纱以及 PEDOT:PSS/PAN/Ni 棉复合纱线红外光谱测试(FT-IR)见图 4。

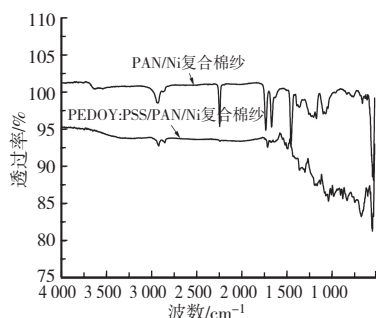


图 4 PAN/Ni 和 PEDOT:PSS/PAN/Ni 棉复合纱线的 FT-IR 图谱

由图 4 可见,波数在  $2926 \text{ cm}^{-1}$  处为 C-H 的伸缩振动峰, $1452$ 、 $1360$ 、 $1386 \text{ cm}^{-1}$  则为 C-H 的弯曲振动峰。波数在  $2242 \text{ cm}^{-1}$  处为 C≡N 三键的伸缩振动峰,从而证实 PAN 材料的存在。从 PEDOT:PSS/PAN/Ni 棉纱线的红外光谱图可知,波数在  $2917 \text{ cm}^{-1}$  处为 C-H 的振动峰,开始向低波数移动。波数在  $1487 \text{ cm}^{-1}$  处为 C-S 中等强度的吸收峰, $1162 \text{ cm}^{-1}$  处为 C-O 的吸收峰,而  $1357 \text{ cm}^{-1}$  处为噻吩骨架上 C=C 键吸收峰。波数为  $1036 \text{ cm}^{-1}$  处为 S=O 的伸缩振动吸收峰。显示了 PEDOT:PSS 被接枝到 PAN 纳米纤维上。

### 2.5 电化学性能分析

PEDOT:PSS/PAN/Ni 棉复合电极的循环伏安测试是在  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  的电解液中测试,该纱线为工作电极,甘汞电极为参比电极,铂丝为对电极,测试体系为三电极体系。如图 5 所示,PEDOT:PSS 复合电极在  $(-0.3 \sim 0.3) \text{ V}$  的电位窗下, $10 \text{ mV/s}$  的扫速下,该曲线为矩形形状,显示出优良的电容行为。经过计算,该复

合电极比容高达  $28.75 \text{ F/g}$ ,显示出优异的电化学性能。

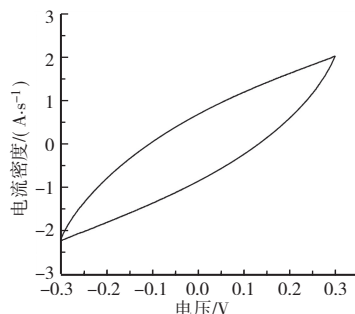


图 5 在  $(-0.3 \sim 0.3) \text{ V}$  的电位窗下扫速为  $0.01 \text{ V/s}$  的循环伏安测试曲线

## 3 结语

本文设计了基于 PAN 纳米纤维包覆的、PEDOT:PSS 接枝的和层状结构的复合电极材料,该纱线型电容器显示出了很高的比容量。目前,柔性超级电容器拥有广阔的应用前景。这种制作方法为超级电容器的制作提供了一种可行的方法,并且可以应用加工成为下一代柔性的、便携的、可穿戴的功能性服装。 Grsr

### 参考文献:

- [1] EL-KADY M F, STRONG V, DUBIN S, et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors [J]. Science, 2012, 335(6074): 1326.
- [2] GWON H, KIM H S, LEE K U, et al. Flexible energy storage devices based on graphene paper [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(4): 1277-1283.
- [3] GAO H, XIAO F, CHING C B, et al. High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured  $\text{MnO}_2$  [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(5): 2801.
- [4] LAURENCE A, FRANCOIS M, ROMAIN D, et al. Variation of the  $\text{MnO}_2$  birnessite structure upon charge/discharge in an electrochemical supercapacitor electrode in aqueous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(18): 7270-7277.
- [5] HE Y, CHEN W, LI X, et al. Freestanding three-dimensional graphene/ $\text{MnO}_2$  composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes [J]. ACS Nano, 2013, 7(1): 174.
- [6] YU G, HU L, LIU N, et al. Enhancing the supercapacitor performance of graphene/ $\text{MnO}_2$  nanostructured electrodes by conductive wrapping [J]. Nano Letters, 2011, 11(10): 4438.
- [7] BAO L, ZANG J, LI X. Flexible  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{MnO}_2$  core/shell nanocable-carbon microfiber hybrid composites for high-performance supercapacitor electrodes [J]. Nano Letters, 2012, 11(3): 1215.
- [8] WU J, ZHANG Q, ZHOU A, et al. Phase-separated polyaniline/graphene composite electrodes for high-rate electrochemical supercapacitors [J]. Advanced Materials, 2016, 28(46): 10211.

☞ (下转第 62 页)



(上接第37页)

- [9] WANG Z, CARLSSON D O, TAMMELA P, et al. Surface modified nanocellulose fibers yield conducting polymer-based flexible supercapacitors with enhanced capacitances[J]. *Acs Nano*, 2015, 9(7): 7563-7571.
- [10] CHENG X, ZHANG J, REN J, et al. Design of a hierarchical ternary hybrid for a fiber-shaped asymmetric supercapacitor with high volumetric energy density[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(18).
- [11] LIU L, YU Y, YAN C, et al. Wearable energy-dense and power-dense supercapacitor yarns enabled by scalable graphene-metallic textile composite electrodes[J]. *Nature Communications*, 2015(6): 7260.
- [12] 刘晓晓. 氧化还原凝胶电解质在 PEDOT/CP 超级电容器中的应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [13] 杨文耀, 李杰, 高君华, 等. 超级电容器用 PEDOT/AC 复合电极的制备及电化学性能[J]. *功能材料*, 2017, 48(2): 2005-2008.
- [14] 杨欢. 微米级高导向 PEDOT 膜与 PEDOT/ $\alpha$ -ZnP 复合膜的制备与应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [15] 陈燕. 高储能器件薄膜电极制备与研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
- [16] 金莉. 石墨烯/聚 3,4-乙烯二氧噻吩复合物的制备及其若干电化学应用[D]. 南京: 南京大学, 2012.
- [17] 郝红英, 王茜, 邵自强, 等. 纤维素纳米纤维基层层自组装透明柔性导电膜及其电致变色柔性超级电容器[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(9): 1838-1845.
- [18] SONIA T S, MINI P A, NANDHINI R, et al. Composite supercapacitor electrodes made of activated carbon/PEDOT; PSS and activated carbon/doped PEDOT[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2013, 36(4): 547-551.

## 欢迎订阅 2019 年《上海纺织科技》

《上海纺织科技》创刊于 1973 年,是由上海市纺织科学研究院主办的综合性纺织技术类期刊,国内外公开发行人,已连续八届(1992、1996、2000、2004、2008、2011、2014、2017 年)被评为全国中文核心期刊,中国科技核心期刊,以及 RCCSE 中国核心学术期刊。

四十多年来,《上海纺织科技》一直遵循“面向经济发展、加强科技交流、传播新兴技术、促进行业发展”的办刊宗旨,及时传播、普及、推广纺织学科的前沿技术,报道业界的最新动态,并针对企业生产、产品开发与管理提供思路、方法和实用技术。重点报道覆盖整个纺织产业链的新技术、新工艺、新设备、新产品以及管理、经营新理念。“导向性、知识性、实用性”是《上海纺织科技》的报道特色,在全国纺织企事业单位拥有广泛的读者群。《上海纺织科技》现已被《中国期刊全文数据库》《中国科技论文统计源期刊》《中国学术期刊综合评价数据库》《万方数据资源系统数字化期刊群》《中国科技期刊精品数据库》、美国《乌利希国际期刊指南》等多种数据库收录。

《上海纺织科技》国际标准连续出版物号为 ISSN1001-2044、国内统一刊号为 CN31-1272/TS,邮发代号 4-397,月刊,2019 年每期定价 12 元,全年 144 元,每月 18 日出版。

1. 邮局订阅,本刊邮发代号:4-397,请广大读者直接到当地邮局咨询订阅。

2. 编辑部订阅,请填写订阅单、传真或邮件向本刊编辑部直接订阅。

地 址:上海市平凉路 988 号《上海纺织科技》编辑部

电 话:021-55211341 传 真:021-51670000

邮 编:200082

在线投稿系统:<http://sfkx.cbpt.cnki.net> <http://tg.cntexcloud.com>

邮 箱:shfzkjtg@126.com

微信号:“上海纺织科技”

收款单位:上海市纺织科学研究院有限公司

开户银行:中国银行上海市杨浦支行营业部

帐 号:435159252974