

聚苯胺/气相生长的碳纤维复合材料的制备及其在微生物燃料电池中的应用研究

陶虎春[†] 孙立红 李金波 李金龙

北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 深圳市重金属污染控制与资源化重点实验室, 深圳 518055; [†] E-mail: taohc@pkusz.edu.cn

摘要 用原位化学氧化聚合的方法合成聚苯胺/气相生长的碳纤维的复合材料, 采用 SEM, FTIR 和 TGA 对聚苯胺/气相生长的碳纤维复合材料的微观形貌、结构和热稳定性进行测定。SEM 结果显示, 聚苯胺/气相生长的碳纤维复合材料属于纳米级别, 形貌与气相生长的碳纤维类似, 推测苯胺的聚合作用发生在碳纤维的表面。FTIR 结果显示聚苯胺与复合材料具有相似的图谱, 进一步证实聚合作用发生在碳材料的表面, 聚合过程中未产生新的键合作用。将复合材料作为阴极催化剂修饰到碳布的基底电极上, 修饰量为 5 mg/cm², 结果表明复合材料修饰的微生物燃料电池的功率密度最大值为 299 mW/m², 比未修饰的燃料电池提高 6.5 倍。电化学阻抗谱图较好地符合 Nyquist 模型, 并给出等效电路图。聚苯胺/气相生长的碳纤维复合材料可以作为一种廉价且性能优良的阴极氧气还原反应催化剂。

关键词 聚苯胺; 气相生长的碳纤维; 复合材料; 阴极催化剂; 微生物燃料电池

中图分类号 TQ150

Synthesis of PANI/VGCF Composite and Its Application in Microbial Fuel Cell

TAO Huchun[†], SUN Lihong, LI Jinbo, LI Jinlong

Shenzhen Key Laboratory for Heavy Metal Pollution Control and Reutilization, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055; [†] E-mail: taohc@pkusz.edu.cn

Abstract The polyaniline/vapor grown carbon fiber (PANI/VGCF) was synthesized by in-situ polymerization, and SEM, FTIR, and TGA were used to investigate the microstructure, polymerization mechanism, and thermal stability. SEM images showed that polyaniline/vapor grown carbon fiber was at nano-scale, and the microstructure was similar with purified vapor grown carbon fiber, which indicated that the polymerization of aniline occurred on the surface of the carbon fibers. FTIR spectra gave further explanation of the composite mechanism and there was no new bond generated. The maximum power density of the microbial fuel cell with polyaniline/vapor grown carbon fiber as modification with a specific loading of 5 mg/cm² was 299 mW/m², which was 6.5 times higher than the unmodified microbial fuel cell. The EIS spectra fitted well to the Nyquist model and the equivalent circuit model was given. Polyaniline/vapor grown carbon fiber could be regarded as one economical and potential cathode catalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cell.

Key words polyaniline; vapor grown carbon fiber; nano-composite; cathode catalyst; microbial fuel cell

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)是一种具有广阔应用前景的技术, 可以同时实现污水处理与电能输出的目的。但是, MFC 技术仍存在很多

问题, 例如功率密度较小、电压输出较低等。在双室的 MFC 中, 阴极多采用氧气作为电子受体。氧气还原反应需要催化剂的引入, 传统的阴极催化剂

采用 Pt 修饰的炭黑。Pt 作为一种贵金属,导致催化剂的成本较高,因此研究一种廉价且性能优良的阴极催化剂具有十分重要的意义。

20 世纪七八十年代,碳纤维的价格偏高,导致使用碳纤维的企业生产成本较高。为了降低生产成本,科学家们致力于气相生长纳米碳纤维(vapor grown carbon fiber, VGCF)的开发^[1-2]。20 世纪 90 年代 Iijma 等^[3]发现碳纳米管,纳米碳纤维逐渐实现工业化合成及应用。Zhang 等^[4]通过原位聚合的方法合成聚酰亚胺/气相生长的碳纤维。Ma 等^[5]制备具有高效导电性能的 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{VGCF}$ 的纳米复合材料,将其应用于锂离子电池的阳极,表现出超强的比电容和优良的大电容放电能力,提高了资源的利用率。Yuge 等^[6]将石墨、气相生长的碳纤维和碳纳米角(CNHs)在氩气的气氛下,通过化学蒸气沉积的方法合成石墨/VGCF/CNHs,热失重分析结果显示其在 550 °C 时燃烧。

纳米复合材料常以 CNT 作为基底材料,但是 CNT 的成本是 VGCF 的 3~4 倍^[7],且单壁的 CNT 价格更昂贵。因此, VGCF 可以作为一种廉价且性能优良的导电材料应用在电极的修饰过程中。

导电聚合物既具有金属和半导体的电学特性,又具有有机物的可加工性、环境稳定性、易合成等优点。这些优点决定导电聚合物材料将在未来的光电子器件、电极材料等使用中发挥重要作用,聚苯胺是最广泛应用的导电聚合物之一,在超级电容器^[8-11]、有机发光二极管^[12]、太阳能材料^[12]以及电极材料^[13]等方面都有应用。

本文利用原位化学氧化聚合的方法制备 PANI/VGCF 的纳米复合材料,采用电子扫描显微镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)对复合材料进行结构的表征,采用 TGA 对其热稳定性进行测定,并将其作为阴极催化剂修饰到碳布电极上,研究 PANI/VGCF 复合电极对 MFC 产电性能的影响,通过电化学阻抗图谱研究其电催化性能,验证其作为一种廉价且性能优良的阴极催化剂的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

VGCF 购自新加坡 Showa 公司,外径 150 nm,长为 10~20 μm 。苯胺(纯度>99%, Aladdin 公司)为分析纯,使用前经过蒸馏以去除杂质。过硫酸铵购自 Sigma 公司。其余试剂均为分析纯。

1.2 碳纤维的预处理

将 VGCF 放入体积比为 3:1 的浓硫酸和浓硝酸混合溶液中超声波处理 3 小时,以产生羧基,冷却后用去离子水洗涤多次,过滤,将得到的固体置于真空干燥箱中烘干 48 小时,研磨成粉末备用。

1.3 PANI/VGCF 复合材料的制备

取一定量处理后的 VGCF 加入 100 mL 的 1 mol/L HCl 溶液中,超声波分散 30 分钟后,加入苯胺单体,不停搅拌,使其均匀分散。将上述混合物置于 0~4 °C 冰浴中,不停搅拌,同时逐滴加入过硫酸铵(50 mL, 50 g/L),使其作为氧化剂引发苯胺单体的聚合,控制流速为 1 mL/min。滴加完成后,继续冰浴搅拌 1 小时,将上述混合液置于冰箱静置 24 小时,引发苯胺单体的充分聚合,之后离心处理得到沉淀物,用去离子水和甲醇充分洗涤数次,置于 80 °C 真空干燥箱中干燥 24 小时。单纯的聚苯胺也按照上述方法在不添加 VGCF 的条件下合成,将所得的样品充分研磨成粉末,分别得到 PANI/VGCF 和 PANI。

1.4 复合材料电极的制备

首先称取一定质量的 PANI/VGCF, VGCF, 加入一定量的异丙醇,超声波处理 30 分钟使其均匀分散,之后加入少许 Nafion 溶液(20 wt%)到上述混合溶液中,继续超声波处理 30 分钟,将得到的混合溶液均匀涂抹在碳布表面,修饰量为 5 mg/cm^2 。将制备的电极置于 60 °C 烘箱中干燥备用。

1.5 微生物燃料电池的启动和运行

微生物燃料电池采用双室的立方体构造,阳极室尺寸为 5 cm × 6 cm × 6 cm,阴极室尺寸为 5 cm × 2 cm × 6 cm。阳极采用北京三业碳素有限公司的碳毡,阴极采用碳布电极。碳布在使用前进行预处理:首先将其浸泡在丙酮溶液中 0.5 小时以去除表面的杂质,之后在去离子水中浸泡 0.5 小时,超声波处理 0.5 小时并用去离子水清洗多次,置于 370 °C 马弗炉中灼烧 0.5 小时进一步去除杂质。阴、阳极室采用质子交换膜(PEM, Nafion 117)隔开。MFC 的接种物取自污水处理厂的污水,阳极培养液采用 50 mmol/L 磷酸盐缓冲液,另外加入 NH_4Cl 和 KCl ,并加入少量矿物质和维生素。阴极溶液同样使用 50 mmol/L 磷酸盐缓冲液,采用气泵爆气,以氧气作为电子受体。MFC 的数据通过 ADAM 4017 的数据采集卡采集,间隔时间为 10 秒,

当输出电压稳定在 250 mV 左右时(外阻固定为 300 Ω), MFC 可以应用于复合材料电极性能的测试。当体系的输出电压小于 40 mV 的时候, 更换培养液。

1.6 微观结构和电化学性能表征和测试

VGCF, PANI/VGCF 和 PANI 粉末以及修饰电极微观形貌的测定采用 JEOL 6701 场发射的扫描电子显微镜, 简称 FESEM。工作条件: 电压 5 kV, WD=8 mm。傅立叶变换红外谱图 (FTIR) 采用 Vortex 红外光谱仪进行测定(KBr 压片), 扫描范围为 4000~400 cm^{-1} 。电化学性能的测试采用 Metrohm 的 Autolab, 分为电极电化学性能的测试和 MFC 电化学性能的测试。

电化学性能(电化学阻抗图谱, electrochemical impedance spectroscopy, EIS)的测试采用 Metrohm 公司的 Autolab, 分为电极电化学性能测试和 MFC 电化学性能测试。电极电化学性能测试过程如下: 将电极放在 50 mmol/L 的 PBS 中, 扫描频率为 10 kHz~0.1 Hz, 扫描速率为 100 mV/s, 采用三电极系统, 其中修饰的电极作为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, Pt 为对电极。MFC 电化学性能测试采用两电极体系, 修饰后的阴极为工作电极, 阳极作为参比电极和对电极。

2 结果与讨论

2.1 VGCF, PANI/VGCF 和 PANI 的微观形貌的测定

从图 1 可以看出, VGCF 呈纤维状结构, 彼此交织, 外径为 100~200 nm, 纯化的 PANI 以絮状结构为主, 由纳米复合材料 PANI/VGCF 可以看出, VGCF 表面被 PANI 包裹, 外径尺寸变大, 整体上保留纤维状的模板, 推测可能的原因: PANI/VGCF

的合成是在 VGCF 的表面形成一层均匀的 PANI 薄膜。FTIR 的测定结果可以证实这一推论。可能的原因有两个方面: 1) 经过混合酸的预处理后, 由于强烈的氧化作用, VGCF 表面产生羧基, 呈现亲水特性, 而苯胺单体本身是疏水的, 因此苯胺可以被吸附在 VGCF 表面, 并在其表面聚合, 包裹在 VGCF 的表面; 2) 苯胺单体的聚合遵循苯胺阳离子自由基机理, 氧化剂引发生成苯胺阳离子自由基, 通过耦合得到二聚体、三聚体等, 最终生成 PANI。这种苯胺阳离子自由基及其中间体极易吸附在固体的表面, 通过进一步的自由基反应, 形成附着于固体表面的 PANI^[14]。PANI/VGCF 的原位聚合机理也可由此解释。

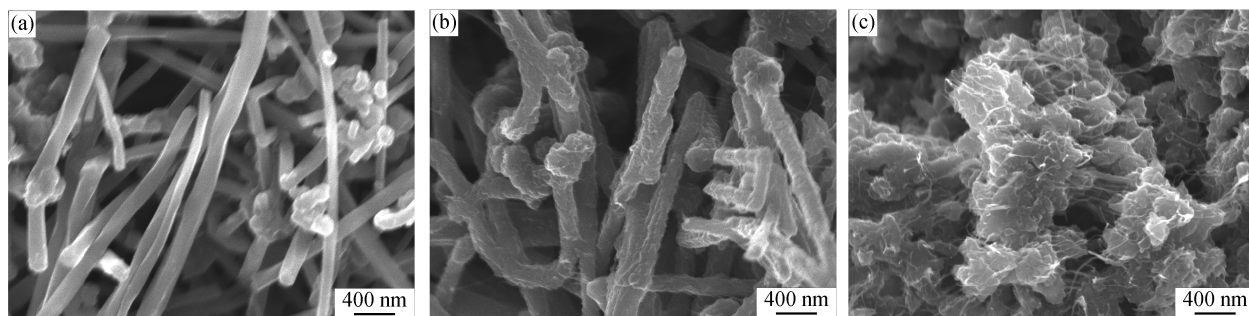
2.2 红外光谱的测定

对 PANI 和 PANI/VGCF 进行红外光谱测定, 测定范围为 4000~400 cm^{-1} , 结果如图 2 所示。

在 PANI 图谱中, 3444 cm^{-1} 处是由 N—H 的伸缩振动引起的, 2900~2800 cm^{-1} 是 C—H 的伸缩振动, 1637 cm^{-1} 是 C=N 的伸缩振动, 1467 cm^{-1} 是苯环上 C=C 的伸缩振动, 1290 cm^{-1} 是 Ar—N(Ar 代表苯环)的伸缩振动, 1104 cm^{-1} 是—N=Q=N—(醌式结构)的振动吸收峰, 属于聚苯胺的特征吸收峰。PANI/VGCF 和 PANI 具有相似的谱图, 说明 PANI 与 VGCF 之间并没有产生新的键合作用, VGCF 的存在并不影响 PANI 的键结构, 且苯胺的聚合发生在 VGCF 的表面, 其中聚苯胺的 FTIR 图谱与文献报道^[15]一致。

2.3 热失重曲线的测定

从 PANI/VGCF 和 PANI 的热失重曲线(图 3)可以看出, 随着温度升高, 重量损失升高, 当温度升高到 600°C 时, 两者的热失重均非常小, 最大值仅



(a) VGCF; (b) PANI/VGCF; (c) PANI

图 1 SEM 图像

Fig. 1 SEM images

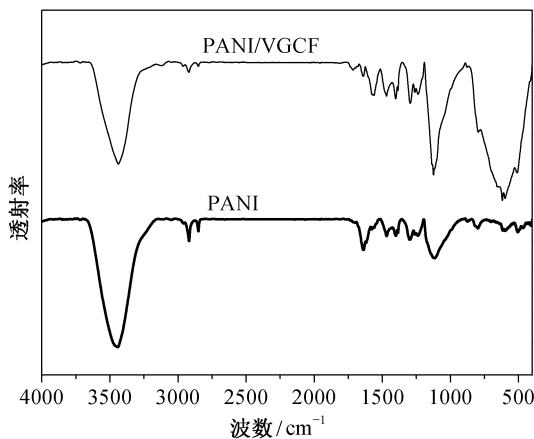


图 2 PANI 和 PANI/VGCF 的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectra of PANI and PANI/VGCF

为 1.8%，显示 PANI/VGCF 和 PANI 的热稳定性均非常良好，其中，PANI/VGCF 复合材料在 600℃ 时的重量损失仅为 0.5%，其稳定性高于 PANI，说明聚合物的引入有利于提高材料的热稳定性，使其具有更广泛的使用价值。

2.4 功率密度曲线和极化曲线的测定

PANI/VGCF 纳米复合材料电极修饰的 MFC 表现出较高的产电性能，功率密度曲线和极化曲线如图 4 所示，随着电流的增大，功率密度先增大，后减小，最大的功率密度产生在电流为 3.81 mA 时，此时电池的输出电压为 211 mV，对应的最大功率密度为 299 mW/m²。修饰后 MFC 的极化内阻为 59.3 Ω，未修饰的碳布内阻为 76.0 Ω，最大功率密度 P_{\max} 为 39.8 mW/m²。PANI/VGCF 纳米复合材料修饰的 MFC 的产电能力比未修饰的电极性能提高

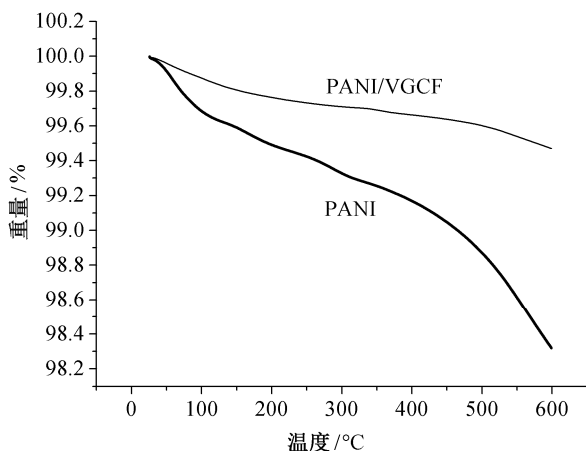


图 3 PANI/VGCF 和 PANI 的热失重曲线
Fig. 3 TGA curves of PANI/VGCF and PANI

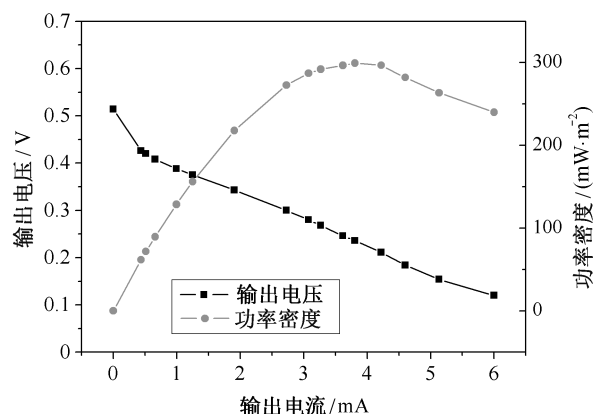


图 4 PANI/VGCF 复合材料修饰的 MFC 功率密度曲线和极化曲线

Fig. 4 Power density curve and polarization curve of MFC with PANI/VGCF as modification

约 6.5 倍，有利于提高 MFC 的产电效果。张嵘等^[16]以聚苯胺和电气石为原料，利用电化学方法修饰石墨电极，并将其作为微生物燃料电池的生物阴极材料，最大功率密度仅为 266 mW/m²。Ghoreishi 等^[17]做了类似研究，将聚苯胺/氧化钒(PANI/V₂O₅)作为一种新型的阴极催化剂应用在 MFC 中，结果显示其修饰的 MFC 的功率密度仅为 79.26 mW/m²。本研究制备的 PANI/VGCF 对 MFC 的修饰效果明显高于文献报道^[16-17]，且成本比较低廉，因此，PANI/VGCF 可以作为一种廉价且性能优良的阴极催化剂。

2.5 电化学阻抗谱图的测定

PANI/VGCF 和 VGCF 电极的电化学阻抗谱图较好地符合 Nyquist 模型。Nyquist 模型由一个半圆加一条直线构成，直线的长短代表扩散阻抗的大小。等效电路图如图 5 所示， R_{ct} 是电荷传递阻抗，也称为欧姆阻抗； R_s 为溶液的阻抗； W 代表 Warburg 阻抗，又称扩散阻抗，与氧气的传输有密切的关系； C_{dl} 是双电层电容，其中电容 C_{dl} 与 R_{ct} 和 W 之和并联，并联之后的电路与 R_s 串联。PANI/VGCF 电极的溶液阻抗小于 VGCF，说明 PANI 在 VGCF 表面的聚合增强了其导电性，MFC 的总电阻明显降低。Ci 等^[18]也通过 EIS 图谱证实了竹状的氮掺杂的碳纳米管对降低 MFC 的总电阻有积极的作用。从 MFC 的 EIS 图谱可以看出，PANI/VGCF 与 VGCF 修饰的 MFC 的溶液阻抗一致，但是 PANI/VGCF 的 W 明显小于 VGCF 修饰的 MFC，因此可以推断，PANI/VGCF 对于氧气的扩散作用有所加强，同时

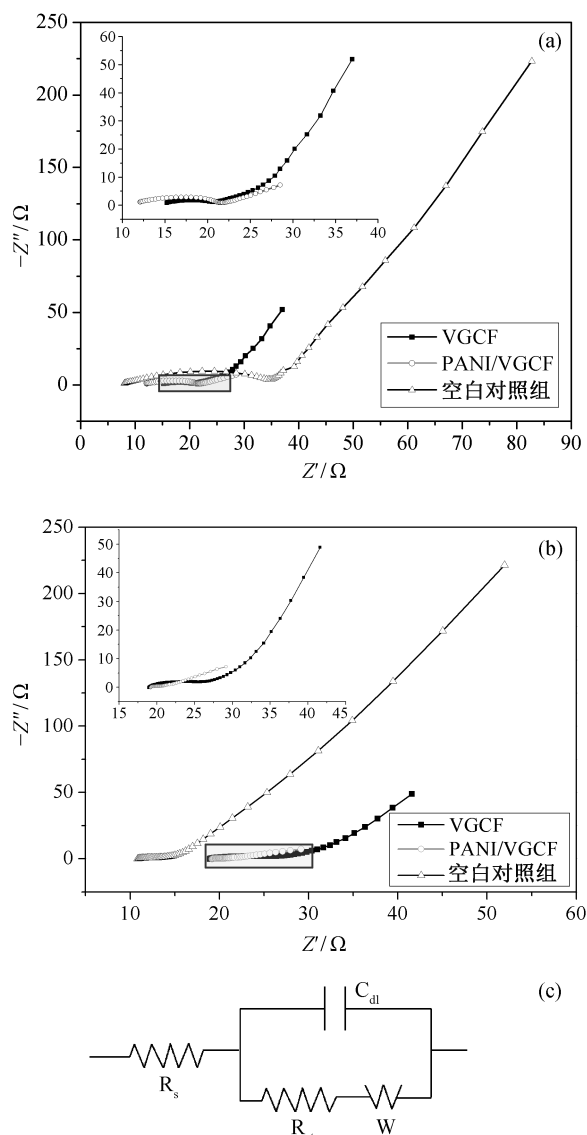


图5 PANI/VGCF 和 VGCF 复合电极的 EIS 图谱(a), 对应的 MFC 的 EIS 图谱(b)以及等效电路图(c)

Fig. 5 EIS spectra of PANI/VGCF composite (a), EIS spectra of its corresponding MFC (b), and equivalent circuit (c)

提高了氧气还原反应的催化能力。这一点对于污水利用与资源化具有重要意义。

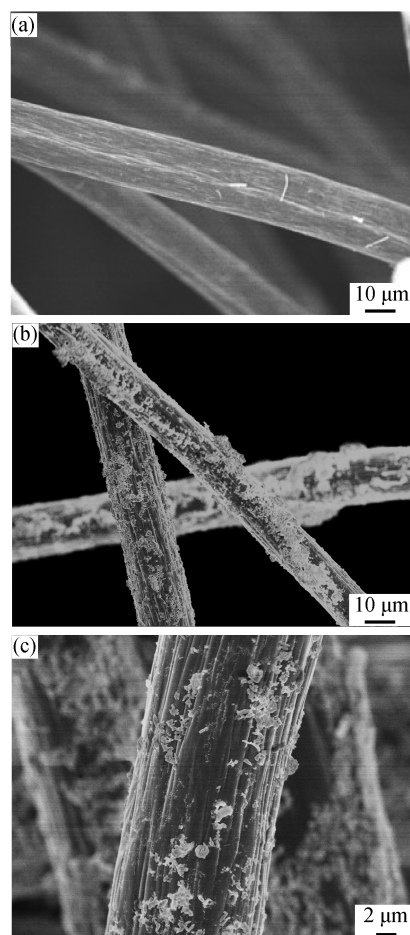
2.6 碳布表面微观形貌的测定

对未修饰的碳布和 PANI/VGCF 修饰后的碳布进行 SEM 图像分析, 结果如图 6 所示。未修饰的碳布微观结果由交织的碳纤维组成, 碳纤维表面较光滑, 直径为 10~20 μm 。修饰后的碳纤维表面被纳米复合材料包裹, 表面变得粗糙, 尺寸变大, 从较高倍数下的 SEM 图像可以看出, 纳米复合材料 PANI/VGCF 附着在碳纤维的表面, 对氧气还原反

应的催化能力有显著提高。

3 结论

本文用原位聚合的方法制备 PANI/VGCF 的纳米复合材料, 研究结果显示其修饰的 MFC 的最大的功率密度为 299 mW/m^2 。SEM 图像显示, PANI 包裹在 VGCF 的表面, 形成纳米复合材料, 红外光谱显示 PANI/VGCF 和 PANI 具有相似的谱图, 间接证明 PANI 均匀地包裹在 VGCF 表面。采用电化学阻抗谱图对 PANI/VGCF 复合电极及其修饰的 MFC 进行分析, 结果显示其 EIS 图谱较好地符合 Nyquist 曲线模型, PANI/VGCF 的加入降低了体系的内阻和扩散阻抗。PANI/VGCF 的修饰对于电极表面的氧气还原反应具有一定的催化作用, 因此可以作为一种廉价的、性能优良的阴极催化剂。



(a) 未经修饰的碳布; (b) 低倍下修饰后的碳布; (c) 高倍下修饰后的碳布

图6 SEM 图像
Fig. 6 SEM images

参考文献

- [1] Tibbetts G G. Lengths of carbon fibers grown from iron catalyst particles in natural gas. *Journal of Crystal Growth*, 1985, 73(3): 431–438
- [2] Lake M L, Ting J M. Vapor Grown Carbon Fiber Composites // Burchell T D. *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Amsterdam: Elsevier Science, 1999: 139–167
- [3] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 1993, 363: 603–605
- [4] Zhang P, Bin Y, Zhang R, et al. Joule heat dependence of dynamic tensile modulus of polyimide-vapor grown carbon fiber nanocomposites under applied electric field evaluated in terms of thermal fluctuation-induced tunneling effect. *Polymer*, 2014, 55(10): 2597–2608
- [5] Ma F, Yuan A, Xu J. Nanoparticulate Mn_3O_4 /VGCF composite conversion-anode material with extraordinarily high capacity and excellent rate capability for lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(20): 18129–18138
- [6] Yuge R, Tamura N, Manako T, et al. High-rate charge/discharge properties of Li-ion battery using carbon-coated composites of graphites, vapor grown carbon fibers, and carbon nanohorns. *Journal of Power Sources*, 2014, 266: 471–474
- [7] Al-Saleh M H, Sundararaj U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon*, 2009, 47(1): 2–22
- [8] Kuila B K, Nandan B, Bohme M, et al. Vertically oriented arrays of polyaniline nanorods and their super electrochemical properties. *Chemical Communications (Camb)*, 2009(38): 5749–5751
- [9] Li X, Li X, Dai N, et al. Preparation and electrochemical capacitance performances of super-hydrophilic conducting polyaniline. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(16): 5417–5421
- [10] Tong Z, Yang Y, Wang J, et al. Layered polyaniline/graphene film from sandwich-structured polyaniline/graphene/polyaniline nanosheets for high-performance pseudosupercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(13): 4642–4651
- [11] Dhawale D S, Vinu A, Lokhande C D. Stable nanostructured polyaniline electrode for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(25): 9482–9487
- [12] Fehse K, Schwartz G, Walzer K, et al. Combination of a polyaniline anode and doped charge transport layers for high-efficiency organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(12): 124509
- [13] Teo C H, Karode N S, Abid K, et al. Interfacial behaviour of polyaniline as an organic electronic material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, 72(7): 886–890
- [14] Dhawan S K, Kar D, Ram M K, et al. Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997, 40(2/3): 99–103
- [15] Amrithesh M, Aravind S, Jayalekshmi S, et al. Enhanced luminescence observed in polyaniline–polymethylmethacrylate composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449(1/2): 176–179
- [16] 张嵘, 张捍民, 杨凤林, 等. 聚苯胺/电气石电极对微生物燃料电池的影响. *环境科学与技术*, 2015, 38(3): 65–71
- [17] Ghoreishi K B, Ghasemi M, Rahimnejad M, et al. Development and application of vanadium oxide/polyaniline composite as a novel cathode catalyst in microbial fuel cell. *International Journal of Energy Research*, 2014, 38(1): 70–77
- [18] Ci S, Wen Z, Chen J, et al. Decorating anode with bamboo-like nitrogen-doped carbon nanotubes for microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2012, 14(1): 71–74