

自支撑的活性碳布/ MnO_2 /碳纳米管/聚苯胺 复合电极用于高性能超级电容器的研究

施萍萍¹ 王金杰² 任芝龙² 陈 萍¹

(1.浙江理工大学,杭州 310018;2.清华大学深圳研究生院,深圳 518055)

摘 要 以活性碳布为基底并依次负载 MnO_2 、碳纳米管和聚苯胺,制备了一种高性能、自支撑的超级电容器电极。研究了电极组成、微观形貌等因素对电极电学和电化学性能的影响。结果表明:活性碳纤维、 MnO_2 和聚苯胺作为电化学活性物质能够均匀地分散于电极内部,碳纤维和碳纳米管则作为导电网络;该电极质量比电容可达 193F/g (基于整个电极质量计算),显著高于纯活性碳布、活性碳布/ MnO_2 复合电极以及先前报道的多种电极;同时该复合电极表现出优异的倍率性能和循环稳定性。可为优化电极结构以制备具有高储能密度的超级电容器提供新的借鉴。

关键词 超级电容器, MnO_2 , 聚苯胺, 活性炭纤维, 复合电极

Study on free-standing activated carbon fiber cloth/ MnO_2 /CNT/PANI composite electrode for high-performance supercapacitor

Shi Pingping¹ Wang Jinjie² Ren Zhilong² Chen Ping¹

(1.Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018;
2.Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055)

Abstract High-performance free-standing composite electrodes for supercapacitors were constructed with activated carbon fiber cloth substrate loaded with MnO_2 , carbon nanotube and polyaniline. Composition, morphology and their effects on the electrochemical performance of the composite electrodes were well-studied. It turned out that the electrochemically active materials, including activated carbon fiber cloth, MnO_2 and polyaniline were uniformly distributed inside the composite electrode. And the activated carbon fiber and carbon nanotube served as electrically conductive networks. The specific capacitance of the electrode can reach 193F/g based on the total mass of the electrode, which was significantly higher than pure activated carbon cloth, activated carbon cloth/polyaniline composite electrode and many other composite electrodes. Besides, the composite electrode exhibited excellent rate capability and cyclic stability. This work proposed a facile method for the preparation of composite electrode and offered a new scope for optimizing the distribution of electrochemically active materials and electrode structure for high energy storage density supercapacitors.

Key words supercapacitor, MnO_2 , PANI, activated carbon fiber, composite electrode

超级电容器是一种重要的储能器件,其具有功率密度大、可快速充放电以及使用寿命长等优点,但其较低的能量密度是限制其应用的一个重要因素^[1-2]。提高超级电容器储能密度的一种重要途径是制备具有高电化学性能的电极。传统超级电容器电极是通过将诸如活性炭和 MnO_2 等在内的活性物质涂覆于导电集流体上制备得到;实际的涂覆工艺包括混料、搅拌、刮涂、烘干、裁剪、称量等一系列步骤,增加了超级电容器生产的复杂性,并且涂覆过

程中引入的粘结剂往往引起电极和超级电容器内阻的增加以及相关电化学性能的恶化。为解决上述问题,研究者们发展了自支撑的超级电容器电极^[3-5]。例如,以具有高电导率和高机械强度的碳纤维布为基底,借助于化学气相沉积、电沉积等工艺在碳纤维表面沉积负载碳纳米材料、氧化物/氢氧化物或导电高分子等活性物质,即可制得不含粘结剂的自支撑碳布电极,得到的自支撑电极可具有超过 200F/g 的质量比电容(基于负载的活性物质计算)^[5-8]。然

而,由于碳纤维布基底比表面积小、自身电化学活性差,且后续沉积的活性物质负载量往往较低,这就导致整个自支撑电极的质量比电容非常小^[1,9]。

活性碳布是由表面富含微孔和介孔的活性碳纤维编织而成,其比表面积最高超过 $1000\text{m}^2/\text{g}$,质量比电容可达 $100\sim 200\text{F/g}$,因此活性碳纤维布可直接作为自支撑的超级电容器电极^[10-12]。Dong 等^[13]则以活性碳布为基底,进一步负载 MnO_2 ,得到了电化学性能更为优异的复合织物电极。但整体来看,以活性碳布为基底制备自支撑电极的研究还较少。

本研究以活性碳布为基底并依次负载 MnO_2 、碳纳米管和聚苯胺,制备了高性能、自支撑的活性碳布/ MnO_2 /碳纳米管/聚苯胺复合电极,考察了电极组成、微观形貌、电学性能等,测试了其电化学行为并分析了电极内部各组分的功能,有望为优化电极结构制备具有高储能密度的超级电容器提供新的借鉴。

1 实验部分

1.1 材料

活性碳布(厚度为 $400\sim 500\mu\text{m}$,比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$,干燥后质量为 $12.6\text{mg}/\text{cm}^2$),江苏南通森友碳纤维有限公司;碳纳米管水系浆料,深圳纳米港有限公司,其中碳纳米管质量分数为 5%,碳纳米管由化学气相沉积法制得,其直径和长度分别约为 $10\sim 25\text{nm}$ 和 $5\sim 15\mu\text{m}$;使用前加入去离子水并磁力搅拌均匀以得到质量分数为 2.5%的碳纳米管水系悬浊液。实验中使用的苯胺、过硫酸铵等试剂为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 电极的制备

将尺寸为 $4\text{cm}\times 4\text{cm}$ 的活性碳布浸渍于过量的 0.1mol/L 高锰酸钾水溶液中,室温下反应 2min 后取出,用去离子水洗去未反应的高锰酸钾溶液并于 60°C 烘箱中充分干燥。将上述活性碳布/ MnO_2 复合电极(记作:FM)浸渍于质量分数为 2.5%的碳纳米管水系悬浊液中 1min,随后取出于 60°C 下烘干。将得到的活性碳布/ MnO_2 /碳纳米管复合电极(记作:FMC)放入 40mL 苯胺与过硫酸的混合盐酸溶液中,其中苯胺单体、过硫酸铵引发剂和盐酸的浓度分别为 0.03mol/L 、 0.0075mol/L 和 1.0mol/L ;于 20°C 下反应 8h 后取出并烘干,即可得到自支撑的活性碳布/ MnO_2 /碳纳米管/聚苯胺复合电极(记作:FMCP)。活性碳布电极记作 ACFC。

1.3 表征

利用扫描电子显微镜(SEM)观察试样的微观形貌;利用四点探针测试仪测试试样的电导率;为了表征试样的电化学行为,将其裁剪成 1.2cm 的圆片电极,并组装成对称型扣式超级电容器,电解液为 6mol/L 氢氧化钾水溶液;在电化学工作站(VMP3 型)上进行循环伏安(CV)测试、恒电流充放电(GC-PL)测试以及循环稳定性测试等。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 ACFC、FM、FMC 和 FMCP 的 SEM 图。

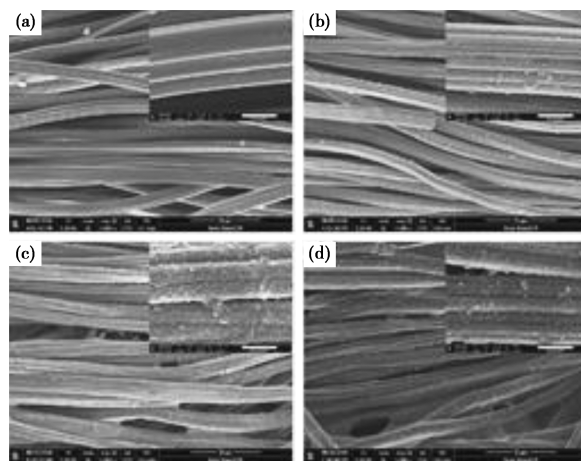


图 1 ACFC(a)、FM(b)、FMC(c)和 FMCP(d)的 SEM 图

(插图为各试样内部纤维表面的高倍放大图)

由图可见,ACFC 由活性碳纤维构成,单根活性碳纤维直径约为 $10\mu\text{m}$,表面布满沟槽。活性碳纤维是普通碳纤维经过氢氧化钾活化得到,表面存在着大量的微孔和介孔,因而比表面积可达 $900\text{m}^2/\text{g}$ ^[13]。在 FM 中, MnO_2 以不规则纳米片的形态较为均匀地包裹在活性碳纤维表面,其负载量为 $2.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 。由于 MnO_2 导电性非常差,因而 FM 的电导率仅为 $6\text{S}/\text{cm}$,显著低于 ACFC 的 $20\text{S}/\text{cm}$ 。在 FMC 中,碳纳米管相互缠绕并将活性碳纤维及 MnO_2 纳米片包覆其中,同时在距离较近的活性碳纤维之间,碳纳米管也形成连续的网络。

2.2 电导率分析

得益于碳纳米管优异的电学性能,碳纳米管网络能够有效地提升试样的电导率,ACFC、FM、FMC 和 FMCP 的电导率见图 2^[14]。对于 FMCP,聚苯胺的引入并未显著影响试样的微观形貌,根据先前的研究,原位沉积的聚苯胺将主要包覆在碳纳米管表

面或少量聚苯胺单独形成纳米线^[15-16],沉积聚苯胺后,试样的电导率将提高至19S/cm。

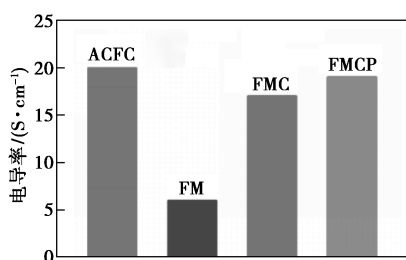


图2 ACFC、FM、FMC和FMCP的电导率对比图

2.3 电化学性能分析

ACFC、FM、FMC和FMCP分别组装的对称型扣式超级电容器的CV曲线见图3。由图可见,活

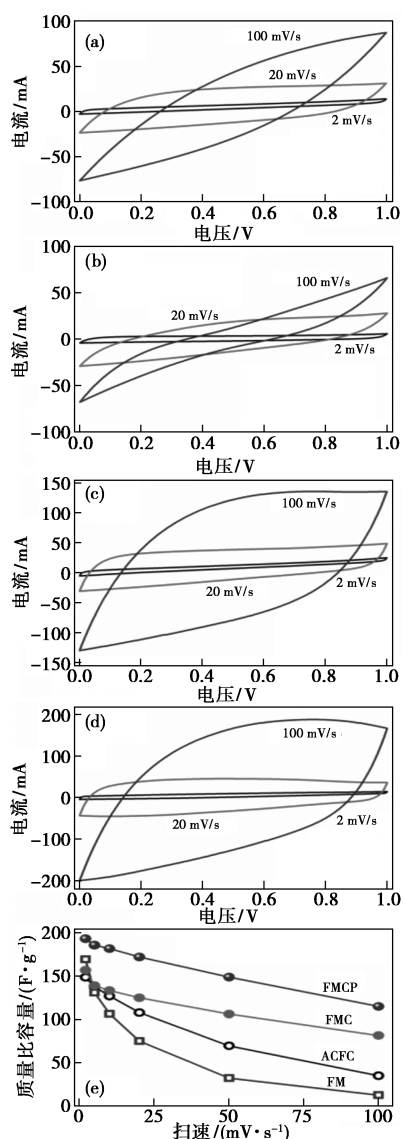


图3 ACFC(a)、FM(b)、FMC(c)以及FMCP(d)电极组装的对称型扣式超级电容器的CV曲线图和四者在不同扫速下的质量比电容变化趋势图(e)

性碳纤维为典型的双电层电容材料^[10-11],因而ACFC的CV曲线在低扫速下具有类矩形,2mV/s扫速下电极的质量比电容为148F/g(换算成面积比电容为1872mF/cm²);当扫速增大至100mV/s时, CV曲线出现一定程度变形,表明ACFC电极的倍率性能不佳。对于FM,其在2mV/s下的质量比电容可提高至169F/g,这得益于MnO₂纳米片提供的较大赝电容^[13];然而,在高的扫速下,CV曲线变形严重、质量比电容值显著降低,显示出差的倍率性能,这与FM的低电导率有关。如上所述,碳纳米管的引入能够改善电极的电学性能,这就使得FMC展现出优异的倍率性能。

值得一提的是,由于商用化多壁碳纳米管自身电化学性能差^[15-16],所以碳纳米管的引入反而使得FMC复合电极在低扫速下的质量比电容略有降低。聚苯胺是一种典型的赝电容材料,具有理论比电容高、导电性好等优点^[17-18],因而沉积聚苯胺后,FMCP复合电极的电化学性能得到进一步改善,其在2mV/s扫速下质量比电容达到了193F/g(换算成面积比电容为3284mF/cm²),并且保持了较好的倍率性能:在100mV/s扫速下,FMCP复合电极的质量比电容相比ACFC、FM复合电极以及FMC复合电极分别高出229%、824%和42%。

FMCP电极组装的对称型扣式超级电容器的GCD曲线和能量密度-功率密度曲线见图4。

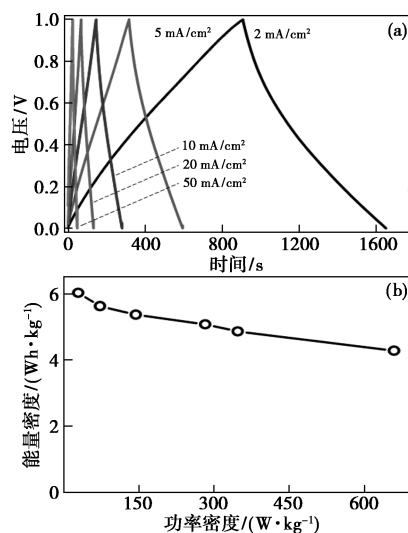


图4 FMCP电极组装的对称型扣式超级电容器的GCD曲线图(a)和能量密度-功率密度曲线图(b)

通过恒电流充放电测试[图4(a)]可见,当充放电电流从2mA/cm²增至50mA/cm²时,FMCP复合电极的比电容保持率为87%,再次表明其倍率性

能优异。以该电极组装的对称型扣式超级电容器,最高可提供 6.0 Wh/kg 的质量比能量,此时功率密度为 29.3 W/kg;当功率密度为 1173 W/kg 时,能量密度仍可达到 3.2 Wh/kg[图 4(b)]。相比之下,ACFC 组装的对称型扣式超级电容器对外输出的最高能量仅为 1.9 Wh/kg。前文已指出,先前报道的碳纤维布基自支撑电极整体质量比电容往往很低,因而储能密度也不高。本实验所制 FMCP 复合电极具有高储能密度的原因可概括为以下几点:(1)在该电极中,活性碳布基底自身具有较高的电化学活性(与先前采用的普通碳布基底相比);(2)除了活性碳布基底,负载的 MnO_2 和聚苯胺都具有高的赝电容;(3)活性碳纤维与碳纳米管形成的导电网络保证了电子在电极内部的有效传输,从而有利于活性物质更好地发挥电化学性能。

除了质量比电容、倍率性能以及储能密度,循环寿命也是超级电容器电极的一个重要性能指标。在 100 mV/s 扫速下的 CV 测试表征了 FMCP 复合电极的循环性能,结果见图 5。由图可见,经过 12000 圈的充放电循环,FMCP 电极比电容保持率约为 94.2%,表明该电极具有良好的循环稳定性。

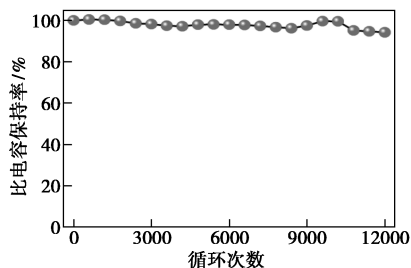


图 5 FMCP 电极的循环稳定性测试结果图

3 结论

本实验制备了自支撑的活性碳布/ MnO_2 /碳纳米管/聚苯胺复合电极。因而电极具有较好的电化学性能、较高的比电容、优异的倍率性能以及长的循环寿命,能够用于组装具有高储能密度的超级电容器。本研究有望为优化电极结构制备具有更高性能的电化学储能器件提供新的借鉴。

参考文献

[1] Dong L B, Xu C J, Li Y, et al. Flexible electrodes and supercapacitors for wearable energy storage: a review by category[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(13): 4659-4685.
[2] 余丽丽, 朱俊杰, 赵景泰. 超级电容器的现状及发展趋势[J]. 自然杂志, 2015, 37(3): 188-196.
[3] Zhang G Q, Wu H B, Hoster H E, et al. Single-crystalline

NiCo_2O_4 nanoneedle arrays grown on conductive substrates as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(11): 9453-9456.
[4] Chou S L, Wang J Z, Chew S Y, et al. Electrodeposition of MnO_2 nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors[J]. Electro Chem Commun, 2008, 10(11): 1724-1727.
[5] Wang S Y, Dryfe R A W. Graphene oxide-assisted deposition of carbon nanotubes on carbon cloth as advanced binder-free electrodes for flexible supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(17): 5279-5283.
[6] Tao J Y, Liu N S, Rao J Y, et al. Series asymmetric supercapacitors based on free-standing inner-connection electrodes for high energy density and high output voltage[J]. Nanoscale, 2014, 6(24): 15073-15079.
[7] Li X J, Song Z W, Guo W, et al. Vertically porous $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ thin film on carbon cloth for high performance flexible supercapacitors[J]. Mater Lett, 2017, 190: 20-23.
[8] Yang P H, Li Y Z, Lin Z Y, et al. Worm-like amorphous MnO_2 nanowires grown on textiles for high-performance flexible supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(3): 595-599.
[9] Biniak S, Dziendziak B, Siedlewski J. The electrochemical behaviour of carbon fibre electrodes in various electrolytes. double-layer capacitance[J]. Carbon, 1995, 33(9): 1255-1263.
[10] Dong L B, Xu C J, Yang Q, et al. High-performance compressible supercapacitors based on functionally synergic multiscale carbon composite textiles[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(8): 4729-4737.
[11] Xu B, Wu F, Chen S, et al. Activated carbon fiber cloths as electrodes for high performance electric double layer capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(13): 4595-4598.
[12] 陈秋飞, 张学军, 田艳红. 沥青基活性碳纤维的电容特性[J]. 北京化工大学学报, 2008, 35(2): 55-59.
[13] Dong L B, Xu C J, Li Y, et al. Simultaneous production of high-performance flexible textile electrodes and fiber electrodes for wearable energy storage[J]. Adv Mater, 2016, 28(8): 1675-1681.
[14] Hu L B, Pasta M, Mantia F L, et al. Stretchable, porous, and conductive energy textiles[J]. Nano Lett, 2010, 10(2): 708-714.
[15] Dong L B, Liang G M, Xu C J, et al. Stacking up layers of polyaniline/carbon nanotube networks inside papers as highly flexible electrodes with large areal capacitance and superior rate capability[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(37): 19934-19942.
[16] Gupta V, Miura N. Influence of the microstructure on the supercapacitive behavior of polyaniline/single-wall carbon nanotube composites[J]. J Power Sources, 2006, 157(1): 616-620.
[17] 李晶, 赖延清, 李颖, 等. 导电聚苯胺电极材料在超级电容器中的应用及研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(12): 20-23.
[18] 索陇宁, 尚秀丽, 伍家卫, 等. 聚苯胺纳米复合材料在超级电容器中的应用[J]. 化工新型材料, 2014, 42(7): 221-222.

收稿日期: 2018-09-30