文章编号:1007 - 4252(2021)02 - 0002 - 112

α-MnO_2 NW_S/NRGO/MWCNT 复合薄膜电极的制备及其超电容特性研究

王德元[1],李凯辉[1],陈　星[1,*],刘家琴[1,2],吴玉程[2]
(1. 合肥工业大学 工业与装备技术研究院,合肥 230009;
2. 合肥工业大学 先进功能材料与器件安徽省重点实验室,合肥 230009)

摘要:采用水热法制备了具有光滑表面、良好分散性和大长径比的 α-MnO_2 纳米线,然后将其与 NRGO、MWCNT 以一定质量比液相混合,通过真空抽滤法制备获得了具有高面积比电容、良好柔韧性的 α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT 复合薄膜电极材料。通过扫描电子显微镜(FESEM)和能谱仪(EDS)表征了样品的微观形貌和元素组成,利用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析了样品的物相与化学价态。电化学测试结果表明,α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT-8 复合薄膜电极在电流密度 1 mA·cm^{-2}时的面积比电容为 495.7 mF·cm^{-2},当电流密度增加至 10 mA·cm^{-2}时比电容为 342.0 mF·cm^{-2}。该薄膜电极的抗拉强度为 2.41 MPa,伸长率为 1.32 %。α-MnO_2 纳米线由于离子扩散路径短和活性表面大可以更好地发挥其赝电容特性,NRGO 和 MWCNT 能够显著提升电极材料导电性,同时 α-MnO_2 纳米线和 MWCNT 也可以有效改善石墨烯纳米片的堆叠。该复合薄膜电极具有应用于柔性轻薄超级电容器的潜力。

关键词:α-MnO_2 纳米线;α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT;薄膜电极;超电容特性
中图分类号:TB33　　**文献标志码**:A

Preparation and supercapacitive performance of α-MnO_2 NW_S/NRGO/MWCNT composite film electrode

WANG De-yuan[1], Li Kai-hui[1], CHEN Xing[1,*], LIU Jia-qin[1,2], WU Yu-cheng[2]
(1. Institute of Industry and Equipment Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Anhui Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: α-MnO_2 nanowires with smooth surface, good dispersibility and large aspect ratio were synthesized by a hydrothermal method. Then, α-MnO_2 nanowires were mixed with NH_2-RGO and MWCNT at a certain mass ratio, and vacuum-filtrated to obtain α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT composite film electrode material with high areal specific capacitance and good flexibility. The morphology and composition

收稿日期:2021-04-06;　**修订日期**:2021-04-14
作者简介:王德元,男,硕士,主要研究方向为电化学储能(E-mail: 763275448@qq.com).
通信作者:陈　星,男,博士,教授,主要研究方向为纳米结构材料与器件(E-mail: xingchen@hfut.edu.cn).

were characterized by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS), and phase structure and valence states were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical test results show that the area specific capacitance of α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT-8 film electrode delivers an areal specific capacitance of 495.7 mF · cm^{-2} at the current density of 1 mA · cm^{-2}, while the current density was increased to 10 mA · cm^{-2}, the specific capacitance maintains at 342.0 mF · cm^{-2}. The tensile strength of film electrode is 2.41 MPa with elongation of 1.32 %. α-MnO_2 nanowires could fully realize its pseudocapacitance of MnO_2 due to their short diffusion path and large active area. NRGO and MWCNT increase the conductivity of film electrode, and meanwhile one-dimensional nanowires and nanotubes could help to prevent stacking of graphene nanosheets. Such film electrode shows application potential for flexible and light ultracapacitors.

Key words: α-MnO_2 nanowires; α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT; Film electrode; Supercapacitance

0　引言

随着新智能时代的到来,便携式电子产品(如手机、平板电脑等)正在朝着柔性化和便携式方向发展[1,2]。日益增长的市场需求推动了柔性能源存储器件的快速发展。众所周知,目前发展最为迅速的电化学储能器件包括高比能二次电池和超级电容器。由于能够填补电池功率密度低和传统电容器的能量密度低的缺陷,柔性超级电容器成为目前柔性能源存储领域的研究热点之一,有望成为下一代柔性电子产品(包括健康监护仪、可穿戴人工电子皮肤、微型触摸传感器等)的商业电源。然而,如何实现柔性超级电容器的柔韧性和电容性的有机结合是目前的研究难点,合理的电极材料设计并组装成柔性超电器件是目前的研究重点。

碳基材料在设计和构建高强度、柔性、轻薄型超级电容器电极材料方面已经展现出巨大的优势[3,4]。不同形态的基于石墨烯、碳纳米管等低维碳材料的超级电容器由于其高柔韧性,良好的稳定性,出色的导电性和轻巧性而在电子工业中显示出了规模化应用的潜力[5,6]。迄今为止,研究人员一直致力于通过石墨烯或碳纳米管的复合来提升电化学性能,从而开发出新型高性能的电极材料。不同几何形状的碳纳米管或石墨烯材料,例如薄膜[7],纤维[8],纱线[9]等,都被研究用作电极材料。例如,将石墨烯和粘合剂预混合后沉积在泡沫镍集流体上制备成的石墨烯膜电极就表现出高电导率,良好的柔韧性和循环稳定性[10-12]。此外,将石墨烯片组装成的柔性石墨烯纸自支撑电极材料也引起了特别关注,关于石墨烯纸电极的一些最新报告显示,在弯曲应力作用下电极仍然能保持较高的比电容(120 F · g^{-1}),表现出优良的机械韧性。但是,石墨烯纸电极的面密度通常非常低(< 0.5 mg · cm^{-2}),导致单位面积的电容也较低(约 81 mF · cm^{-2})[13]。

通过复合赝电容材料,可以显著提升纳米碳材料的电容特性[14-16]。其中,二氧化锰(MnO_2)因其价格低廉和高理论比电容而备受关注[17,18]。然而,MnO_2的导电性较差,这会导致电极内部的电阻较高,无法充分发挥其电容特性。将 MnO_2与高导电材料(例如石墨烯,碳纳米管)复合,可以结合二者优势获得性能优异的复合电极材料[19-21]。此外,一维MnO_2纳米线能够提供更多的电化学活性表面并且缩短了离子传输路径,有利于快速充放电。同时,一维结构还提供了快速的电荷传输路径,在外力作用下,相互缠绕的一维纳米线也会赋予电极材料良好的强度和韧性[22]。

本文,采用水热法制备了具有光滑表面,良好分散性和大长径比的 α-MnO_2纳米线(α-MnO_2NWs),进一步将 α-MnO_2NW_S、氨基化石墨烯 NH_2-RGO (NRGO)及碳纳米管(MWCNT)液相混合后,采用真空抽滤法制备获得了 α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT 复合薄膜电极材料,测试并比较了不同复合薄膜电极的比电容、倍率性能以及机械性能。其中,α-MnO_2NW_S离子传输路径短和电化学活性表面积大,可以更好发挥其赝电容特性[23]。α-MnO_2NW_S和 MWCNT 也可以有效改善石墨烯纳米片的堆叠,NRGO 和 MWCNT 能够显著提升电极材料导电性。因此,α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT 复合薄膜电极材料具有高比电容和倍率性能,并且机械性能良好。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

天然石墨粉(300 目),高锰酸钾(含量≥98.0%),一水合硫酸锰(含量≥99.0%),氟化氨(含量≥99.0%),N,N-二甲基甲酰胺(含量≥99.5%),浓硫酸(含量≥95.0%),对苯二胺(含量≥99.0%),硝酸钠(含量≥99.0%),过氧化氢(含量≥30.0%),化学试剂均为分析纯,均购自国药集团化学试剂有限公司,碳纳米管(MWCNT)购自先丰纳米有限公司。

1.2 α-MnO_2NW_S的制备

利用水热法制备 α-MnO_2NW_S,具体的实验过程如下:分别配置 0.025 mol/L 一水合硫酸锰水溶液,1.2 mol/L 氟化氨水溶液和 0.05 mol/L 高锰酸钾水溶液。取 20 mL 的高锰酸钾水溶液,在搅拌速度为 200~400 r/min 下逐滴滴加 20 mL 一水合硫酸锰水溶液和 20 mL 氟化氨水溶液,混合后搅拌 10~30 分钟,转移到反应釜中进行水热反应。水热反应的温度为 180 ℃,水热时间为 24 小时。将得到的沉淀物分别用去离子水和乙醇溶液洗涤至上清液无色为止,60 ℃真空干燥、研磨,制得 α-MnO_2NW_S粉末。将制得的 α-MnO_2NW_S粉末配置成 1 g/L 分散液备用。

1.3 NH_2-RGO 和 MWCNT 的制备

氧化石墨烯(GO)通过改进的 Hummers 法制备。氨基化石墨烯 NH_2-RGO(NRGO)的具体制备步骤如下:首先,将 GO 和对苯二胺(PD)分别分散在去离子水中,室温下超声 30 分钟制备得到浓度为 3 g·L^{-1}的 PD 溶液和浓度为 2.5 g·L^{-1} GO 溶液。其次,将 20 mL GO 和 50 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)加入圆底烧瓶中并在 35 ℃水浴中搅拌 1 小时。然后,将 100 mL PD 溶液倒入上述混合物中,80 ℃恒温水浴条件下反应 10 小时。最后,将所得产物离心,用去离子水和乙醇洗涤数次,直至上清液无色。最后,将制得的 NRGO 分散在去离子水中,制得浓度为 1 g·L^{-1}分散液备用[24]。

MWCNT 分散液的具体制备步骤如下:称取一定量 MWCNT 在浓 HNO_3中回流活化,制备得到活化 MWCNT。然后称量 50 mg 活化 MWCNT 分散于 50 mL 的去离子水中,超声 1 小时后得到浓度为 1 g·L^{-1}MWCNT 分散液。

1.4 α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT 复合薄膜电极的制备

采用真空抽滤法制备复合薄膜,量取 4.8 mL 的 1 g·L^{-1}MWCNT 分散液滴加到 5.2 mL 的 1 g·L^{-1} NRGO 溶液中超声 30 分钟,然后将上述混合液滴加到 50 mL 的 α-MnO_2NW_S溶液中搅拌 6 小时,最后将混合液通过真空抽滤和室温干燥,从而制得 MWCNT 质量分数为 8% 的 α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT-8 复合薄膜。抽滤所用滤膜为孔径为 0.22 μm 的有机滤膜。通过调控 NRGO 和 MWCNT 的比例,制备了一系列不同质量比的复合薄膜,并分别命名为 α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT-3(S-3),α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT-8(S-8),α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT-13(S-13),分别代表 MWCNT 质量占总质量的 3%、8% 和 13%。进一步,采用相同方法制备 α-MnO_2NW_S、α-MnO_2NW_S/NRGO 和 α-MnO_2NW_S/MWCNT 薄膜作为对比样品。不同复合薄膜中各组分的加入量如表 1.1 所示。

薄膜工作电极制备方法如下:首先将柔性复合薄膜裁剪为 1×1 cm^2的正方形,然后将裁剪好的薄膜夹在两片泡沫镍中,泡沫镍大小为 1.5×1.5 cm^2,并在泡沫镍两边施加 5 MPa 的压力使复合薄膜和泡沫镍紧密包裹,从而制得工作电极。

1.5 测试与表征

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM ZEISS Sigma 300,德国蔡司)观察样品的形貌和微观结构。通过 X 射线衍射仪(XRD, D/Max-3c, 40 KV; CuKr radiation λ=1.5406Å)鉴定样品的物相。通过 X 射线光电子能谱(XPS,ESCALALB250)进一步测量产物的化学成分和元素价态。机械性能在 5565 A 万能试验机上进行了测试(上海英斯特朗)。使用 CHI660E 电化学工作站对薄膜电极进行循环伏安特性(CV),恒电流充放电特性(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)测量。面电容由以下公式得到:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{s \times V} \tag{1}$$

其中 C 是工作电极的面积电容(mF·cm^{-2}),I

是放电电流(A),Δt 是放电时间(s),s 是所制备的薄膜工作电极面积(cm^2),V 是电压窗口(V)。

表 1.1　不同复合薄膜材料中 α-MnO_2NW_S、NH_2-RGO 和 MWCNT 的质量比例

Table 1.1 The quality ofα-MnO_2NW_S、NH_2-RGO and MWCNT in different composite film materials

电极材料	α-MnO_2 NW_S(mg)	NH_2-RGO (mg)	MWCNT (mg)
α-MnO_2NW_S	50	0	0
α-MnO_2NW_S/NRGO	50	10	0
S-3	50	8.2	1.8
S-8	50	5.2	4.8
S-13	50	2.2	7.8
α-MnO_2NW_S/MWCNT	50	0	10

2　结果与讨论

2.1　材料的结构与形貌

采用 XRD 对 NRGO、α-MnO_2NW_S、MWCNT、S-3、S-8、S-13、α-MnO_2 NW_S/MWCNT 和 α-MnO_2 NW_S/NRGO 薄膜样品进行物相表征,如图 2.1a 所示。α-MnO_2NW_S的 X 射线衍射(XRD)中所有特征峰均与标准 X 射线衍射图谱相匹配(JCPDS 44-0141),位于 12°、18°、28°和 37°的特征峰分别对应于 α-MnO_2的(110)、(200)、(310)和(211)晶面,并且没有其他杂峰。同样,所有复合薄膜均表现出较强的 α-MnO_2特征衍射峰,说明在复合过程中薄膜材料中 α-MnO_2NW_S没有发生物相变化。XRD 结果表明 MWCNT 的添加对 α-MnO_2物相没有影响。此外,通过 XPS 测量来鉴定所合成样品的化学成分和价态组成。样品中的 Mn 2p 高分辨 XPS 谱图(图 2.1b)中存在两个特征峰,分别位于 642.2 eV 和 653.9 eV 处,对应于 Mn $2p_{3/2}$和 Mn $2p_{1/2}$,两个峰间距约为 11.7 eV,根据文献标定材料中所含 Mn 元素为四价,即证明了 Mn 元素以 MnO_2的形式存在[25]。

图 2.2 a-b 为不同放大倍率 α-MnO_2NW_S的 FESEM 形貌,α-MnO_2NW_S表面光滑,长径比大(长 10~30 um,宽 20~150 nm),α-MnO_2NW_S交错形成网络结构。图 2.2c 所示,NRGO 呈现波纹和褶皱状态,这是典型石墨烯形貌特征。此外,NRGO 可以在

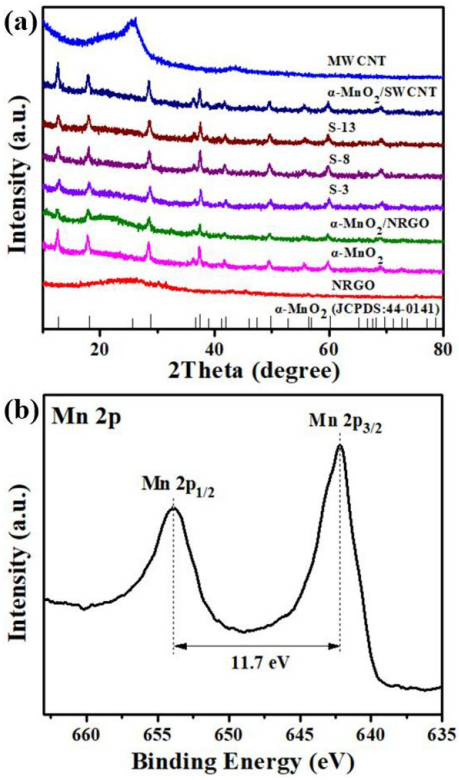

图 2.1　(a) NRGO,α-MnO_2NW_S,S-3,S-8,S-13,α-MnO_2NW_S/NRGO,α-MnO_2 NW_S/MWCNT 和 MWCNT 的 XRD 图,(b)α-MnO_2NW_S的 Mn 2p 的高分辨率 XPS 谱线

Fig. 2.1 (a) XRD patterns of NRGO, α-MnO_2NWS, S-3, S-8, S-13, α-MnO_2NWS/NRGO, α-MnO_2 NW_S/MWCNT and MWCNT, (b) XPS spectra of Mn 2p for α-MnO_2NWS

水溶液中冷凝和沉淀,这是因为在氨基化过程中,表面上的亲水基团被 NH_2-部分取代。在取代过程中,GO 在某种程度上被还原为 RGO[26]。由图 2.2d 可以看出一维 MWCNT 也为交错形成的网络结构。图 2.2e 高倍 FESEM 显示 MWCNT 与 α-MnO_2NW_S和 NRGO 相互缠绕形成连续致密的导电网络,从而大幅度提高了复合薄膜的导电性;同时 NRGO 无明显团聚,分散较为均匀,说明 MWCNT 的加入可以有效阻止 NRGO 的堆叠与团聚。低倍 FESEM 形貌显示该复合薄膜结构整体均匀致密、不同组分分散性良好。

为了表征 S-8 薄膜材料中 NRGO、α-MnO_2NW_S和 MWCNT 的分布均匀程度,使用 EDS 对其进行元素分布分析,如图 2.3 所示。很显然,O,Mn,C 和 N 四种元素分布均匀,表明该复合薄膜中各组元混合均匀、分散性良好,形成接触良好的三维网络结构。

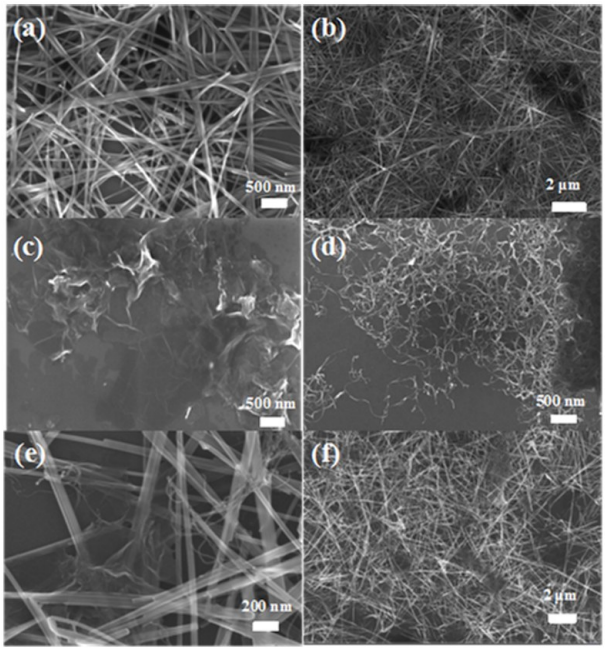

图 2.2 α-MnO_2NW_S的高倍(a)和低倍(b)的 FESEM 图像,NRGO(c)和 MWCNT(d)的 FESEM 图像,S-8 的高倍率(e)和低倍(f)的 FESEM 图像

Fig. 2.2 High (a) and low (b) magnification FESEM images of α-MnO_2NW_S, FESEM images of NRGO (c) and MWCNT (d), high (e) and low (f) magnification FESEM images of S8 film

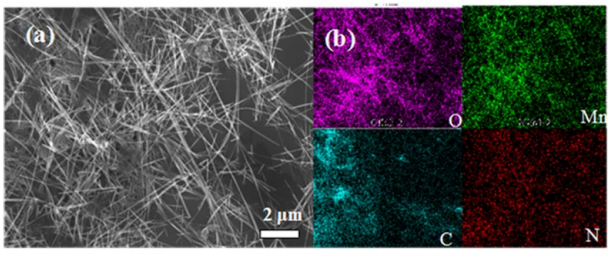

图 2.3 S-8 复合薄膜的(a) SEM 形貌和(b)EDS 谱图

Fig. 2.3 (a) SEM image and corresponding (b) EDS mappings of S-8 film

2.2 α-MnO_2NWs/NRGO/MWCNT 复合薄膜电极的电化学性能测试

为了探究 MWCNT 和 NRGO 的添加量对 α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT 复合薄膜电化学性能的影响,分别将 α-MnO_2NW_S,α-MnO_2NW_S/NRGO,S-3,S-8,S-13, α-MnO_2NW_S/MWCNT 薄膜工作电极在电化学工作站上进行循环伏安(CV),恒电流充放电(GCD)和电化学阻抗(EIS)测试,进而计算每种薄膜电极的面积电容和倍率性能。测试条件为在三电极体系下,电解液为 1 mol·L^{-1} Na_2SO_4溶液中,0 ~ 0.7 V 电压范围,Pt 电极作为对电极,饱和 Ag/AgCl 电极作为参比电极,测试结果如图 2.4 所示。

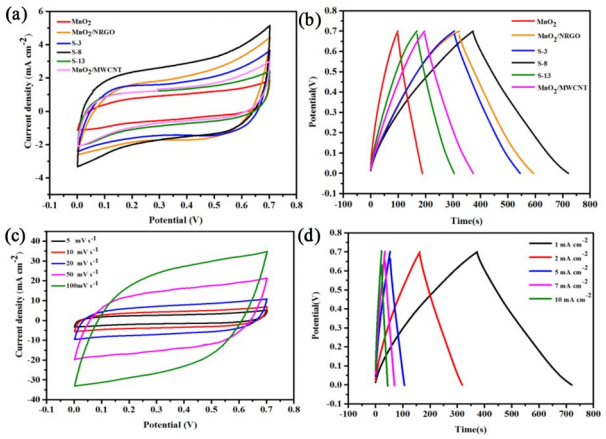

图 2.4 (a)α-MnO_2NW_S、S-3、S-8、S-13、α-MnO_2NW_S/MWCNT 和 α-MnO_2NW_S/NRGO 薄膜电极在 5 mV·s^{-1}的扫速下的 CV 曲线和(b)1 mA·cm^{-2}电流密度下的 GCD 曲线,(c)S-8 薄膜在不同的扫描速率下的 CV 曲线,(d)S-8 薄膜在不同电流密度下的 GCD 曲线

Fig. 2.4 (a) CV curves at 5 mV·s^{-1} and (b) GCD curves at current density of 1 mA·cm^{-2} for α-MnO_2NW_S, S-3, S-8, S-13, α-MnO_2NW_S/MWCNT and α-MnO_2NW_S/NRGO film electrodes, (c) CV curves and (d) GCD curves for S-8 film electrode at different scan rates and different current densities

图 2.4a 对比了 α-MnO_2NW_S、S-3、S-8、S-13、α-MnO_2NW_S/MWCNT 和 α-MnO_2NW_S/NRGO 薄膜电极在 5 mV·s^{-1}的扫描速率下的 CV 曲线。与 α-MnO_2NW_S相比,S-8 的 CV 曲线面积显著增大,说明比电容明显增大。图 2.4b 为 α-MnO_2NW_S、S-3、S-8、S-13、α-MnO_2NW_S/MWCNT 和 α-MnO_2NW_S/NRGO 薄膜电极在电流密度为 1 mA·cm^{-2}时的 GCD 曲线,同样 S-8 薄膜在相同电流密度下放电时间最长,经计算可知,α-MnO_2NW_S,S-3,S-8,S-13,α-MnO_2NW_S/MWCNT 和 α-MnO_2NW_S/NRGO 薄膜电极的面积比电容在电流密度为 1 mA·cm^{-2}时分别为 128.5, 341.4, 495.7, 214.3, 257.1, 386.8 mF·cm^{-2},表明 MWCNT 含量从 3% 到 13% 过程中,薄膜的面电容先逐渐增大,当添加量为 8% 时,面积比电容最大。当 MWCNT 含量过高时(13%),比电容反而下降,这是因为 MWCNT 作为一种碳材料,本身的比电容较低,大幅增加其含量会降低 MnO_2质量

比,导致整体比电容下降。由此可知 S-8 复合薄膜中 NRGO 和 MWCNT 以优化的质量比与 α-MnO_2NW_S复合可以显著提升电极材料导电性、加快电子/离子传输,提高电化学反应动力学,从而更加充分的发挥 α-MnO_2的电容特性,使得目标材料表现出最佳的电化学性能。图 2.4c 为 S-8 复合薄膜在不同扫描速度下的 CV 曲线,当扫描速度从 5 mV·s^{-1}增大到 100 mV·s^{-1}的过程中,S-8 复合薄膜均保持了近似矩形形状且 CV 曲线形状没有明显变化,表明薄膜电极材料具有良好电化学稳定性。在 1mA·cm^{-2}至 10 mA·cm^{-2}的不同电流密度下,S-8 复合薄膜的 GCD 曲线(图 2.4d)也显示出规则的等腰三角形形状,也同样表明该薄膜电极材料在充放电过程中具有良好的可逆性。

图 2.5a 是不同薄膜电极材料面电容随电流密度的变化曲线。在相同的电流密度下,S-8 薄膜电极材料的比电容明显高于其他电极。当电流密度在 10 mA·cm^{-2}时,S-8 薄膜电极的面电容仍然可达 342.0 mF·cm^{-2},电容保持率为 69%。α-MnO_2NW_S薄膜不仅比电容低,而且电容保持率仅为 67.2%。说明所得 S-8 复合薄膜材料由于掺入一定质量比的 MWCNT 和 NRGO,能够明显改善复合材料的倍率性能。图 2.5b 为薄膜电极的交流阻抗谱图,四者阻抗曲线均由高频区一个半圆弧和低频区的斜线组成。如表 2.1 所示,α-MnO_2NW_S,α-MnO_2/MWCNT,S-8 和 α-MnO_2NW_S/NRGO 的电荷转移电阻 R_2值分别为 34.32、16.25、21.45 和 25.31 Ω,可见 α-MnO_2NW_S/MWCNT 薄膜电极的电荷转移电阻最小,其离子在电解液中的扩散也更容易,这主要是由于 MWCNT 材料比 NRGO 具有更高导电性,同时 α-MnO_2NW_S和 MWCNT 形成的网络结构更易于离子扩散。此外,如表 2.1 所示,S-8 薄膜电极材料也同时具有相对较小的电荷转移电阻和离子扩散电阻,表明 NRGO 和 MWCNT 以一定质量比与 α-MnO_2NW_S复合可以显著加快电子/离子传输,提高电化学反应动力学,从而使材料表现出优良的电化学性能。

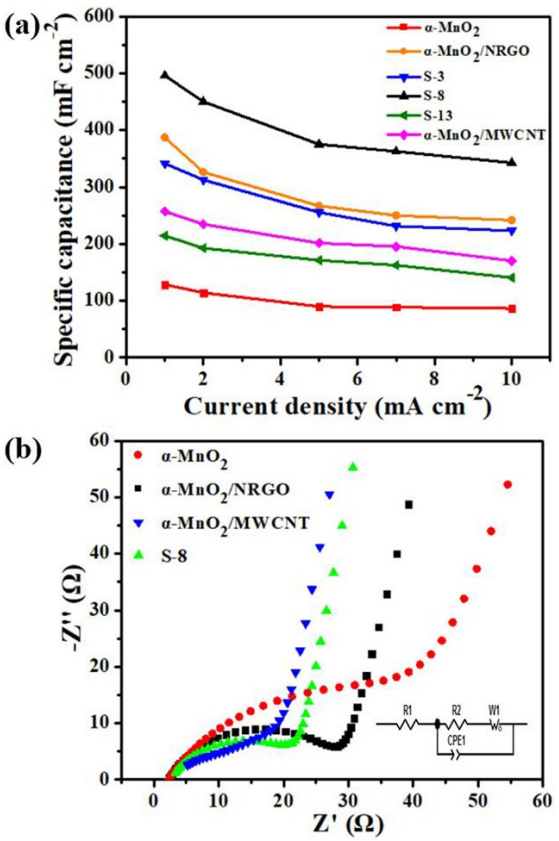

图 2.5　(a)不同电流密度下的 α-MnO_2NW_S,S-3,S-8,S-13,α-MnO_2NW_S/MWCNT 和 α-MnO_2NW_S/NRGO 薄膜电极的电容保持率,(b)α-MnO_2NW_S,S-8,α-MnO_2NW_S/MWCNT 和 α-MnO_2NW_S/NRGO 薄膜电极在 100 kHz~0.01 Hz 交流阻抗谱(插图为等效电路)

Fig. 2.5 (a) Capacitance retention of α-MnO_2NW_S, S-3, S-8, S-13, α-MnO_2NW_S/MWCNT, and α-MnO_2NW_S/NRGO film electrode at different current densities, (b) AC impedance spectra of α-MnO_2NW_S, S-8, α-MnO_2NW_S/MWCNT and α-MnO_2NW_S/NRGO film at 100kHz~0.01Hz (inset shows the equivalent circuit)

2.3　α-MnO_2NWs/NRGO/MWCNT 复合薄膜电极的力学性能分析

图 2.6 展示了 S-8 复合薄膜受到弯曲变形时的照片,该薄膜在弯曲应力作用下能够保持结构稳定,无裂纹、无脱落等现象发生,表明该薄膜材料具有良好柔韧性。

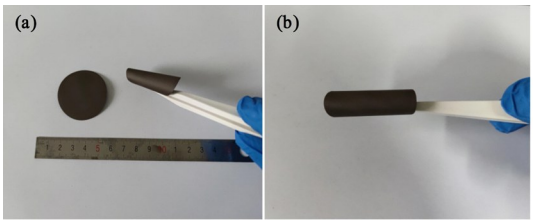

图 2.6　S-8 复合薄膜的光学弯曲照片

Fig. 2.6 Optical photo of S-8 film under bending stress

α-MnO_2NW_S、α-MnO_2NW_S/NRGO 和 S-8 薄膜电极材料的力学性能在 5565A 万能试验机进行测试,应力-应变曲线如图 2.7 所示。相对于 α-MnO_2NW_S薄膜和 α-MnO_2NW_S/NRGO 薄膜,S-8 薄膜具有相对更优的机械性能,其抗拉强度为 2.41 MPa,伸长率为 1.32%。

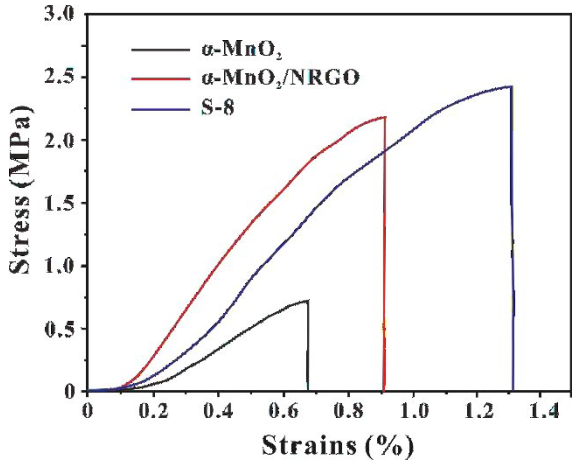

图 2.7 α-MnO_2NW_S薄膜,α-MnO_2NW_S/NRGO 薄膜和 S-8 薄膜的应力应变曲线

Fig. 2.7 Stress-strain curves of α-MnO_2 NW_S film, α-MnO_2 NW_S/NRGO film and S-8 film

表 2.1 基于等效电路图拟合出的各元件的拟合值

Table 2.1 Fitting values of each component fitting based on the equivalent circuit diagram

	α-MnO_2NW_S	α-MnO_2NW_S /MWCNT	S-8	α-MnO_2NW_S /NRGO
R_1	2.21	2.53	2.603	3.043
R_2	34.32	16. 25	21.45	25.31
W1-R	41.74	10.52	11.38	15.03
W1-T	2.952	2.019	2.261	2.451
W1-P	0.40492	0.4372	0.435	0.4207
CPE1-T	0.012233	0.0023105	0.0045	0.0015608
CPE1-P	0.52178	0.6458	0.7015	0.83916

3 结束语

采用水热法制备了具有光滑表面,良好分散性和大长径比的 α-MnO_2NWs,然后将其与不同质量比的 NRGO,MWCNT 液相混合后真空抽滤,制备获得高比电容、良好柔韧性的 α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT 复合薄膜电极材料。表征与测试结果表明:当 MWCNT 添加量为 8 wt%时,复合薄膜在电流密度 1 mA·cm^{-2}下的比电容为 495.7 mF·cm^{-2},电流密度增加至 10 mA·cm^{-2}时,电容保持率为 69%。同时,该复合薄膜的抗拉强度为 2.41 MPa,伸长率为 1.32%。综上所述,适量 NRGO 和 MWCNT 与 α-MnO_2NW_S复合可有效降低复合薄膜电极的电阻,提高复合薄膜的电容和倍率性能,并且 α-MnO_2NW_S/NRGO/MWCNT 复合薄膜还表现出优良的机械性能。该复合薄膜电极能够满足柔性超电器件对电极材料要求,为氧化锰基电极材料应用于柔性超级电容器提供了新思路。

参考文献:

[1] Zhao Jing, Gong Junwei, Zhou Chunliang, et al. Utilizing human hair for solid-state flexible fiber-based asymmetric supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2020, 508: 145260.

[2] Dai Hongliu, Zhang Gaixia, Rawach Diane, et al. Polymer gel electrolytes for flexible supercapacitors: Recent progress, challenges, and perspectives [J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 320-355.

[3] Licht Felicia, Aleman Milán Gianna, Andreas Heather A. Bringing Real-World Energy-Storage Research into a Second-Year Physical-Chemistry Lab Using a MnO_2-Based Supercapacitor[J]. Journal of Chemical Education, 2018, 95(11):2028-2033.

[4] Chen Li-Feng, Zhang Xu-Dong, Liang Hai-Wei, et al. Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors [J]. ACS Nano, 2012, 6(8):7092-7102.

[5] Li Xing, Tang Yao, Song Junhua, et al. Self-supporting activated carbon/carbon nanotube/reduced graphene oxide flexible electrode for high performance supercapacitor[J]. Carbon, 2018, 129:236-244.

[6] Liu Fei, Song Shuyan, Xue Dongfeng, et al. Folded Structured Graphene Paper for High Performance Electrode Materials[J]. Advanced Materials, 2012, 24(8): 1089-1094.

[7] Li Jinsong, Lu Weibang, Yan Yushan, et al. High performance solid-state flexible supercapacitor based on Fe_3O_4/carbonnanotube/polyaniline ternary films[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(22): 11271-11277.

[8] Lv Tian, Yao Yao, Li Ning, et al. Wearable fiber-shaped energy conversion and storage devices based on aligned carbon nanotubes[J]. Nano Today, 2016, 11(5):644-660.

[9] Choi Changsoon, Sim Hyeon Jun, Spinks Geoffrey M., et al. Elastomeric and Dynamic MnO_2/CNT Core - Shell Structure Coiled Yarn Supercapacitor[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(5):1502119.

[10] He Yongmin, Chen Wanjun, Li Xiaodong, et al. Freestanding Three-Dimensional Graphene/MnO_2 Composite Networks As Ultralight and Flexible Supercapacitor Electrodes[J]. ACS Nano, 2013, 7(1):174-182.

[11] Wu Dao-Yi, Zhou Wen-Hua, He Lin-Yi, et al. Micro-corrugated graphene sheet enabled high-performance all-solid-state film supercapacitor[J]. Carbon, 2020, 160: 156-163.

[12] Zhu Yucan, Ye Xingke, Jiang Hedong, et al. Controlled swelling of graphene films towards hierarchical structures for supercapacitor electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2020, 453:227851.

[13] Weng Zhe, Su Yang, Wang Da-Wei, et al. Graphene - Cellulose Paper Flexible Supercapacitors [J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(5):917-922.

[14] Le Qiu Jian, Huang Ming, Wang Tian, et al. Biotemplate derived three dimensional nitrogen doped graphene@ MnO_2 as bifunctional material for supercapacitor and oxygen reduction reaction catalyst[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 544:155-163.

[15] Zhang Qian, Wu Xiangfang, Zhang Qingqing, et al. One-step hydrothermal synthesis of MnO_2/graphene composite for electrochemical energy storage[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 837:108-115.

[16] Wang Pengfei, Liu Hui, Xu Yuxing, et al. Supported ultrafine ruthenium oxides with specific capacitance up to 1099Fg-1 for a supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2016, 194:211-218.

[17] Xu Kaibing, Li Shijie, Yang Jianmao, et al. Hierarchical hollow MnO_2 nanofibers with enhanced supercapacitor performance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 513:448-454.

[18] Huang Ming, Li Fei, Dong Fan, et al. MnO_2-based nanostructures for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(43): 21380-21423.

[19] Liu Yongchuan, Miao Xiaofei, Fang Jianhui, et al. Layered-MnO_2 Nanosheet Grown on Nitrogen-Doped Graphene Template as a Composite Cathode for Flexible Solid-StateAsymmetric Supercapacitor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(8):5251-5260.

[20] Jadhav Sarika, Kalubarme Ramchandra S., Terashima Chiaki, et al. Manganese dioxide/ reduced graphene oxide composite an electrode material for high-performance solid state supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2019, 299:34-44.

[21] Wei Weifeng, Cui Xinwei, Chen Weixing, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(3):1697-1721.

[22] Park Jihun, Hwang Jae Chul, Kim Gon Guk, et al. Flexible electronics based on one-dimensional and two-dimensional hybrid nanomaterials[J]. InfoMat, 2020, 2(1):33-56.

[23] Wu M S. Electrochemical capacitance from manganese oxide nanowire structure synthesized by cyclic voltammetric electrodeposition [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(15): 153102.

[24] Liu Jia-Qin, Zhao Wei, Wen Ge-Ling, et al. Hydrothermal synthesis of well-standing δ-MnO_2 nanoplatelets on nitrogen-doped reduced graphene oxide for high-performance supercapacitor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 787:309-317.

[25] Yang Zheng-Chun, Tang Chun-Hua, Gong Hao, et al. Hollow spheres of nanocarbon and their manganese dioxide hybrids derived from soft template for supercapacitor application[J]. Journal of Power Sources, 2013, 240:713-720.

[26] Yan Wen-Yuan, Zhou Qi, Chen Xing, et al. Size-Controlled TiO_2 nanocrystals with exposed {001} and {101} facets strongly linking to graphene oxide via p-Phenylenediamine for efficient photocatalytic degradation of fulvic acids[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 314:41-50.