有机电化学与工业

植物纤维自支撑 MnO₂/活性炭电极的 绿色制备及赝电容超级电容器性能

黄志亮¹,周昌林^{2,3*},吴星胜²,李建国¹,骆长江²,汪 磊²,蔡 忠¹ (1. 湖北宜化集团有限责任公司,湖北 宜昌 443200; 2. 三峡大学 材料与化工学院,湖北 宜昌 443200; 3. 湖北三峡实验室,湖北 宜昌 443200)

摘要: 以棉纤维、纳米结晶纤维素、羧甲基纤维素钠和共聚丙烯酸酯乳液为黏结剂,炭黑(CB)和碳纤维为导电剂,活性炭(AC)为活性物质,水为分散剂,制备了自支撑电极(SSE); SSE 经自制 CB 导电液导电强化处理构建了自支撑导电增强电极(CSSE),将其与一步水相碳还原法制备的 AC 负载 MnO₂(MnO₂@AC)活性物质制成了 CSSE-MnO₂电极;最后,将CSSE-MnO₂电极与AC 电极组装成非对称超级电容器 ASC(CSSE-MnO₂//AC)。通过 SEM、N₂吸附-脱附(BET)、水接触角和电化学实验对 SSE 和 CSSE 进行了表征和测试,通过循环伏安法、恒流充放电和电化学阻抗谱考察了 ASC 电化学性能。结果表明,SSE 具有丰富的孔洞结构,可被电解液快速润湿;CSSE 具有丰富的离子微通道和导电通路,其导电性得到提高。在中性 Na₂SO₄电解液中加入氧化还原活性电解质柠檬酸铁铵,可在电极表面发生快速可逆的氧化还原反应,进一步提高 ASC 在 1.8~2.4 V 电压窗内的电化学性能;ASC 具有较宽的工作电压窗口(1.8~2.4 V),在电流密度 3~11 mA/cm²时的面积比电容为 1500 mF/cm²,电流密度为 84 mA/cm²时为 1208 mF/cm²; ASC 在功率密度为 300 W/kg 时,具有高达 37.6 W·h/kg 的质量能量密度,在 2 A/g 下循环 10000 次后仍保持约 80%的比电容保留率。

Green preparation of plant fiber-based self-supporting MnO₂/activated carbon electrode and its pseudocapacitive supercapacitor performance

HUANG Zhiliang¹, ZHOU Changlin^{2,3*}, WU Xingsheng², LI Jianguo¹, LUO Changjiang², WANG Lei², CAI Zhong¹

(1. Hubei Yihua Group Co., Ltd., Yichang 443200, Hubei, China; 2. College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443200, Hubei, China; 3. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443200, Hubei, China;)

Abstract: A self-supporting electrode (SSE) was prepared using cotton fiber, nanocrystalline cellulose, sodium carboxymethyl cellulose and copolyacrylate emulsion as binder, carbon black (CB) and carbon fiber as conductive agent, activated carbon (AC) as active substance and water as dispersant, and enhanced with self-made CB conductive slurry to obtain a self-supporting conductive enhanced electrode (CSSE), which was further combined with MnO₂@AC active material prepared through one-step aqueous carbon reduction method to construct CSSE-MnO₂ electrode. Finally, an asymmetric supercapacitor ASC (CSSE-MnO₂//AC) was assembled with CSSE-MnO₂ and AC electrodes. SSE and CSSE were characterized by SEM, nitrogen adsorption-desorption (BET), water contact angle, and electrochemical experiments. The electrochemical performance of ASC was evaluated through cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, and

收稿日期: 2024-03-14; 定用日期: 2024-04-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240227

基金项目:国家自然科学基金项目(22308192);湖北省自然科学基金联合基金项目(2024AFD160);湖北省能源和环境材料化学学科创新引智基地项目(2018-19-1);宜昌市科技研究与开发项目(A-22-01-042)

作者简介:黄志亮(1982—),男,高级工程师,E-mail: bobby.huang@163.com。联系人:周昌林(1983—),男,副教授,E-mail: clzhou@ctgu.edu.cn。

electrochemical impedance spectroscopy. The results indicated that SSE exhibited rich pore structures that could be quickly wetted by the electrolyte, while CSSE possessed abundant ion microchannels and conductive paths, leading to improved conductivity. The addition of redox-active electrolyte (ammonium ferric citrate) into neutral Na₂SO₄ electrolyte led to fast and reversible redox reactions on the electrode surface, and further improved the electrochemical performance of ASC in the 1.8~2.4 V voltage window. ASC exhibited a wide operating voltage window (1.8~2.4 V), achieving an area-specific capacitance of 1500 mF/cm² at a current density ranging from 3 to 11 mA/cm² and 1208 mF/cm² at a current density of 84 mA/cm². Moreover, ASC displayed a high energy density of 37.6 W·h/kg at a mass power density of 300 W/kg and retained about 80% of specific capacitance retention after 10000 cycles at 2 A/g.

Key words: asymmetric supercapacitor; electrode sheet; green manufacturing; engineering design; plant fiber; conductive strengthening; electro-organic chemistry

在储能技术中,化学二次电池和超级电容器都 是非常重要的能量存储设备。化学二次电池利用化 学反应通过电能和化学能间的转换实现电能的储存 和释放,具有较高的储能密度,但充放电速率较低。 相比之下,超级电容器(SCs)利用电场储存电荷, 具有功率密度高、充放电快速、使用寿命长、运行 稳定性高等优点^[1-2],应用于消费电子、工业生产、 国防军工等领域,包括不间断电源(UPS)、稳压器、 电动车回收制动能量和启动辅助动力系统等方面^[3]。 然而,SCs仍存在着储能密度较低和成本较高等缺 点,这些因素限制着其进一步发展^[4]。

目前, 商业化 SCs 电活性材料多采用活性炭 (AC)^[5-7]。将AC、导电剂和黏结剂混合均匀,在 导电基材上涂布混合物,经过热滚压、烘道烘干等 工艺制备电极。由于电极材料中活性物质(如AC) 和导电剂〔如炭黑(CB)〕等微纳米粉体材料质量 分数高达 90%, 黏结剂质量分数很低^[6], 在干燥过 程中电极涂层易干裂,难以形成自支撑电极膜,导 致电极材料易从基材脱落,影响其循环稳定性;同 时,由于电极导电性差,一般在电极活性物质负载 量小 (≤2 mg/cm²) 的情况下才能表现出高质量能 量密度,但是会导致 SCs 体积能量密度较低^[8];若 要提高体积能量密度,需要高活性物质负载量,由 此又会导致电极导电性变差, SCs 在高功率密度下, 活性材料的利用率低(即电极的实际电容与其理论 值之比),能量密度会显著下降,倍率性能不佳^[9]。 导电剂是提高 SCs 电导率的关键, 但提高导电剂用 量势必会减少活性物质的含量,导致 SCs 能量密度 与倍率性能不能协同发展。为了克服上述问题, HWANG 等^[10]通过对 AC 电极激光刻蚀,形成的大 量微通道有利于储存电解质,进而促进了电荷传输, 并实现了高速率电荷存储。对于现行大面积卷绕式 电极片处理工艺[11-12],激光刻蚀会降低电极片生产 效率,因此难以实现产业化。AC电极具有成本优势, 但其能量密度较低[13]。目前,研究者通过设计、合

成高比电容微纳米结构的金属氧化物活性材料来提 高 SCs 的能量密度^[14-16]。通过溶剂热法^[17]、电化学 沉积[18]等在泡沫镍、碳布、多壁碳纳米管等基材上 制备了二维或三维纳米金属氧化物(如 V₃O₇、 MnO₂)^[16-18],这些活性物质表现出超高质量比电 容^[9](>1000 F/g)。为确保足够的电能存储能力、较 高的面积比电容,需要增加涂层厚度来实现较高的 单位面积活性材料质量负载量。但这些活性材料导 电性差,厚涂层导致电极导电性变差,电荷转移速 率低,从而导致活性材料利用效率和倍率性能降低。 为了解决这一矛盾, CHANG 等^[9]在泡沫镍基材上采 用交替重复水热法和氩气中煅烧法制备了 NiMoO4@ CoMoO₄ 核壳结构纳米阵列,实现了高导电性 CoMoO₄和电化学活性 NiMoO₄的协同组合,该超结 构材料在浓度 2 mol/L 的 KOH 溶液中表现出高达 1282.2 F/g的质量比电容和高达10.0 F/cm²的面积比 电容。另外,为了克服 MnO₂导电性差的问题,刘 亚丽等[18]以碳纳米管和细菌纤维素为原材料,通过 真空辅助自组装构建出导电性优良的自支撑基底复 合膜, 然后将 MnO2 电沉积在自支撑复合膜上构建 出性能良好的 SCs。然而,与目前 SCs 电极的生产 工艺(干法制膜工艺和以有机溶剂辅助的湿法涂布 工艺)相比,上述电极制备工艺增加了 SCs 的制造 成本,还需从成本上进一步优化制备工艺。

本文拟在电极中引入成本低廉的棉纤维^[19],通 过与纳米晶体纤维素(NCC)、羧甲基纤维素钠 (CMC)和共聚丙烯酸酯构建的复合黏结剂网络使 活性材料、CB颗粒紧密结合,构造自支撑电极片, 使活性物质在电解液中不脱落;然后,以导电CB 配制的水分散导电液对自支撑电极进行导电强化处 理,构建导电通路和离子通道,以提高电极导电性 与内部孔隙率,使更多电极活性材料颗粒在充放电 过程中实现电荷传递;并通过在1 mol/L Na₂SO₄中 性电解液中引入柠檬酸铁氨氧化还原电解质,强化 MnO₂//AC 非对称 SCs(ASC)的赝电容性能,以期 为低成本和高性能 SCs 的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CMC、KMnO₄、Na₂SO₄、聚偏二氟乙烯(PVDF)、 柠檬酸铁铵(AFC)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;CB (ECP-600JD,比表面积为1400 m²/g),天津亿汇 隆化工科技有限公司;AC(YP 50 F,比表面积为 1600 m²/g,粒径 4~7 µm),上海世忠明志化学有限 公司;NCC,AR,上海开翊新材料科技有限公司; 短切碳纤维(CF),碳烯技术(深圳)有限公司; 三官能团氮丙啶交联剂(HD-100),江苏康乐佳材 料有限公司。

HC-SH28800 型超声波细胞破碎仪,杭州合创 超声波科技有限公司;CHI660E 电化学工作站,上 海辰华仪器有限公司;CT-3008-5V10mA-164 纽扣电 池测试系统,深圳市新威尔电子有限公司; JSM-7500F 场发射扫描电子显微镜(SEM)、F200 高分辨透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社; SmartLab X 射线衍射仪(XRD),日本理学电机株 式会社;NOVAtouch LX2 氮吸附比表面测试仪,美 国康塔仪器公司;YIKE-360A 接触角测试仪,承德 易科试验仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 自支撑电极的制备

参照文献[20]方法制备共聚丙烯酸酯(CP)乳液, CP 质量分数为4.5%。将 CMC 配制成质量分数为 0.6%的水溶液,备用。以 CMC 水溶液和 CP 乳液作为黏结剂。

参照文献[21]方法制备活性材料 MnO₂@AC:首 先,将 0.6 g AC 加入到 50 mL 去离子水中搅拌均匀; 然后,向其中缓慢加入 9.5 g KMnO₄,并超声处理 5 min,搅拌直到紫色的 KMnO₄ 消失;接着,将制 备的混合物过滤,滤饼用去离子水冲洗 3 次后转移 到恒温干燥箱中,在 80 ℃下完全干燥,得到 MnO₂@AC。

电极的制备:将 0.1 g棉纤维加入到 20 mL 去 离子水中,超声分散均匀后,按照一定质量比加入 CB、CF、活性材料、CMC 水溶液及 NCC,在冰水 浴下超声分散 10 min 后加入 CP 乳液继续超声分散 1 min (其中,CB、CF、活性材料、棉纤维、CMC、 NCC、CP 质量比为 9:6:60:5:5:5:10)。将 得到的浆料置于聚四氟乙烯蒸发皿中,在 80 ℃下 干燥至恒重,得到自支撑电极 SSE。

将 MnO2@AC 和 AC 为活性材料制得的自支撑

电极 SSE 分别记为 SSE-MnO₂和 SSE-AC。

参照文献[11]方法,将AC、CB和PVDF按照 质量比 80:10:10 制备了对照 AC 电极,记为 NE-AC。

1.2.2 自支撑电极的导电强化处理

将 0.80 g CB、16.67 g CMC 水溶液、2.22 g CP 乳液分散到 51 g 去离子水中得到自制的水分散导电 液。将上述自支撑电极两面涂覆一层导电液,放入 烘箱干燥至恒重,即完成对自支撑电极的导电强化 处理,得到导电强化的自支撑电极(CSSE)。经测 定,CSSE 单位面积质量约为 6 mg/cm²。由自支撑 电极 SSE-MnO₂和 SSE-AC 制备的 CSSE 分别记为 CSSE-MnO₂和 CSSE-AC。

1.2.3 超级电容器的组装

用打孔器从上述电极片上裁出直径为13 mm的 圆形电极,将不锈钢集流极、电极片、隔膜、电极 片、集流极、弹片按顺序叠放,以1 mol/L Na₂SO₄溶 液(或添加 0.2 mol/L 柠檬酸铁铵,1 mol/L Na₂SO₄+ 0.2 mol/L AFC)为电解质,将其组装成 CR2025 型 扣式超级电容器。以电极 NE-AC、SSE-AC 和 CSSE-AC 组装的双电层超级电容器分别记为 SC (NE-AC//AC)、SC (SSE-AC//AC)和 SC (CSSE-AC₂//AC)。以 SSE-MnO₂和 SSE-AC 为电 极组、CSSE-MnO₂和 CSSE-AC 为电极组分别组装 的非对称超级电容器记为 ASC (SSE-MnO₂//AC)、 ASC (CSSE-MnO₂//AC)。

其中,电极隔膜采用自制植物纤维隔膜纸:将 1g棉纤维超声分散到 300g去离子水中,加入 0.2g NaOH将棉纤维浸泡 4 h,再加入 0.6g氯乙酸钠处 理 4 h 后,过滤、洗涤、干燥得到羧酸化纤维;称 取 0.1g羧酸化纤维加入到 30g去离子水中,经超 声分散均匀后加入 0.4gCP 乳液、1.0gCMC,再次 经超声分散均匀后加入 0.04g HD-100,倒入 10 cm×10 cm 的铝箔框中,放入恒温干燥箱中烘干 后,得到厚度约为 16 um 的植物纤维隔膜纸。

1.3 结构表征

采用 SEM、TEM 观察样品的表面形貌。采用 XRD 对样品进行物相分析,铜旋转阳极靶,管电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速率为 2 (°)/min,测试范 围 5°~80°。采用氮吸附比表面测试仪对电极材料和 电极比表面积进行表征。

1.4 电化学性能测试

利用电化学工作站,采用循环伏安法(CV)、 恒流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)对制备 的扣式超级电容器进行电化学测试;利用纽扣电池 测试系统测试循环充放电(CCD)性能。根据式(1) 计算比电容(C_{GCD})^[22]:

$$C_{\rm GCD} = 4 \times I \times \Delta t / (A \times \Delta V) \tag{1}$$

式中: C_{GCD} 为比电容, F/g; I 为放电电流, A; Δt 为放电时间, s; A 为 SCs 电极的面积, cm²; ΔV 为 GCD 曲线去除内阻降(IR) 后的电压, V。

根据 GCD 充放电曲线和式(2)~(4)计算 SCs 的质量能量密度(*E*)和功率密度(*P*)^[22]:

$$C_{\rm d} = C_{\rm GCD}/4 \tag{2}$$

$$E = C_{\rm d} \times \Delta V^2 / (2 \times 3.6) \tag{3}$$

$$P=3600 \times E/\Delta t \tag{4}$$

式中: C_d 为器件质量比电容, F/g; E为器件的质量 能量密度, W·h/kg; ΔV 为 GCD 曲线去除内阻降(IR) 后的电压, V; P为平均质量功率密度, W/kg; Δt 为放电时间, s。

根据 CV 曲线和式 (5)、(6) 计算 SCs 的体积

能量密度(
$$W_V$$
)和体积功率密度(P_V)^[8]:

$$W_{\rm V} = \int_{E_1}^{E_2} I(E) dE / (3600vV)$$
 (5)

$$P_{\rm V} = \int_{E_1}^{E_2} I(E) dE / V$$
 (6)

式中: W_V 为器件体积能量密度, mW·h/cm³; P_V 为器件的体积功率密度, W/cm³; E_1 为 0 V; E_2 为最高扫描电压, V; V 为电容器体积, cm³; v 为扫描 速率, V/s; I(E)为电流-电压扫描曲线。

2 结果与讨论

2.1 导电强化自支撑电极的形貌表征

图 1 为 NE-AC、SSE 和 CSSE 电极内部黏结剂 网络及导电网络示意图。





在传统电极制备工艺中,由于 PVDF 等黏结剂 (质量分数约为 5%~10%)用量较少^[11],难以将质 量分数高达 90%的电极活性材料(如 AC)和导电 炭黑粉末黏结成型。图 2 为 NE-AC 和 SSE 电极外 观及浸泡在 1 mol/L Na₂SO₄ 电解液中的电子照片 (浸泡条件为 25 ℃、4 h)。





图 3 为 NE-AC、SSE-AC 的表面 SEM 图和 SSE-AC、 CSSE-AC 横截面 SEM 图。

从图 3 可以看出,未添加植物纤维的 NE-AC 在 裂隙处无纤维连接,不能保持电极片完整形状(图 3a),因此浸泡在电解液中电极存在严重的脱粉。 SSE-AC 的裂缝处有植物纤维连接微小裂隙,使电 极成为完整的整体(图 3b),因此 SSE-AC 浸泡在 电解液中仍保持完整,无粉尘脱落。通常情况下, 仅依靠 CB 为导电剂,会使电极内部导电性不佳, 不能保证所有的活性物质参与充放电过程中电荷转 移,导致活性物质利用率低,能量密度和倍率性能 均不佳^[23-24]。通过导电强化处理后(图 3c),与未 导电强化处理的 SSE-AC 的横截面(图 3d)相比, 在 CSSE-AC 电极表面有一层连续的 CB 层(图 3e), 这有利于导电基材与活性材料之间的电荷传递。



图 3 NE-AC(a)、SSE-AC(b)的表面 SEM 图;导电 强化处理自支撑电极示意图(c);SSE-AC(d)和 CSSE-AC(e)横截面 SEM 图

Fig. 3 Surface SEM images of NE-AC (a) and SSE-AC (b); Schematic diagram of conductive reinforced self-supporting electrode (c); Cross-sectional SEM images of SSE-AC (d) and CSSE-AC (e)

图 4 为 SSE-AC 和 CSSE-AC 的氮气吸附-脱附 曲线和孔径分布曲线。



图 4 SSE-AC 和 CSSE-AC 的 N₂吸附-脱附曲线(a)和 孔径分布曲线(b)

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption curves (a) and pore size distribution curves (b) of SSE-AC and CSSE-AC

从图 4 可以看出, SSE-AC 和 CSSE-AC 的 BET 曲线都具有明显的 H4 型迟滞环。SSE-AC 与 CSSE-AC 的比表面积(658~684 m²/g)与平均微孔 孔径(1.0~1.1 nm)相近,表明导电液的涂敷并不会 明显改变电极的孔隙结构,这是因为,导电液主要 沿 SSE 空隙(图 3b)对其进行填充,形成连续的 CB 导电通路^[20]。

图 5 为 NE-AC 与 SSE-AC 的水接触角。



从图 5 可以看出,相比 NE-AC 19 min 的吸液时间,SSE-AC 电极具有较高的吸液速率,仅需 4 min 33 s 完成浸润,在 1~2 s 内电解液被完全吸收。这是因为,植物纤维、NCC 纳米纤维素的引入改善了电极对电解液的浸润性。

2.2 AC 超级电容器电化学性能分析

图 6a 和 b 分别为 50 和 300 mV/s 时, NE-AC、 SSE-AC 和 CSSE-AC 双电层电容器的 CV 曲线。从 图 6a 和 b 可以看出,与未导电化处理的 SSE-AC 相 比, CSSE-AC 电极的 CV 曲线显示出近似矩形的双 电层电容行为,表明 CSSE-AC 电极具备更好的导电 性, CSSE-AC 双电层电容器在快速充放电情况下具 有良好的倍率。





a-扫描速率 50 mV/s 下的 CV 曲线; b-扫描速率 300 mV/s 下 的 CV 曲线; c-10.5 mA/cm² 电流密度下的 GCD 曲线; d--CSSE-AC 双层电容器在不同电流密度 GCD 曲线; e--面积比容 量; f--EIS 图

- 图 6 NE-AC、SSE-AC 和 CSSE-AC 双层电容器的电化 学性能
- Fig. 6 Electrochemical performances of NE-AC, SSE-AC and CSSE-AC double-layer capacitors

而 NE-AC、SSE-AC 双电层电容器 CV 曲线在 充电时具有明显的滞后性,在放电时存在较严重的 电压降。 图 6c 为 NE-AC、SSE-AC 和 CSSE-AC 双电层 电容器在 10.5 mA/cm²电流密度下的 GCD 曲线。从 图 6c 可以看出,电流密度为 10.5 mA/cm²时,经过 导电强化处理的 CSSE-AC 双电层电容器电压降非 常小,仅为 0.05 V。SSE-AC 和 NE-AC 双电层电容 器电压降较大,分别为 0.2 和 0.8 V。

图 6d 为 CSSE-AC 双电层电容器在 0~2 V 条件 下,不同恒电流密度下的充放电曲线。从图 6d 可以 看出,即使在高达 84.2 mA/cm²的放电电流密度下, 其电压降也较小。图 6e 为 NE-AC、SSE-AC 和 CSSE-AC双电层电容器在1 mol/L的 Na₂SO₄电解液 中的面积比电容。从图 6e 可以看出,随着充放电电 流增加, CSSE-AC 双电层电容器表现出较好的面积 电容保持率(72.3%), 而 SSE-AC 和 NE-AC 双电层 电容器为 46.1%和 3.1%, 这得益于 CSSE-AC 双电 层电容器的低内阻(图 6f)。对比 NE-AC 和 SSE-AC 的电阻可知, SSE-AC 中引入 CF 对降低其电阻不明 显。但是 SSE-AC 经导电强化后, CSSE-AC 的电阻 明显下降, $M \in \Omega$ 降至 1 Ω ; 由此可见, 导电强化 工艺可在 CSSE 电极内部形成由 CF 和 CB 构建的 "高速公路+辅路"复合导电网络(图1和图3e), 提高电极的导电性和活性材料的利用效率,并增加 活性材料颗粒与导电基材之间的电荷传递速率。

2.3 ASC(CSSE-MnO₂//AC) 赝电容性能分析

图 7 为 AC 和 MnO₂@AC 的 SEM 图、TEM 图、 EDS 元素分布图和 XRD 谱图。赝电容可进一步提 高 SCs 的能量密度^[25-26],因此,在 CSSE-AC 电极 对称 SCs 的基础上,通过制备导电强化自支撑 MnO₂@AC 电极,组装非对称超级电容器 ASC (CSSE-MnO₂//AC),并引入氧化还原电解质进一步 其提高能量密度。

从图 7 可以看出,由平均粒径 4 µm 的 AC (图 7a)制备的 MnO₂@AC,其粒径范围 0.2~2.0 µm (图 7b~d),较小的粒径将有利于在 CF 和 CB 构建的"高 速公路+辅路"复合导电网络中提高电极材料的利用 率。从 MnO₂@AC 的 EDS 元素分布图 (图 7e)可 以看出, MnO₂@AC 具有 Mn、O 和 C 的特征峰。





图 7 AC(a)和 MnO₂@AC(b)的 SEM 图; MnO₂@AC 的 TEM 图(c,d); MnO₂@AC 的 EDS 元素分布图(e); AC 和 MnO₂@AC 的 XRD 谱图(f)

Fig. 7 SEM images of AC (a) and MnO₂@AC (b); TEM images of MnO₂@AC (c, d); EDS spectrum of MnO₂@AC (e); XRD patterns of AC and MnO₂@AC (f)

AC和MnO₂@AC的XRD 谱图显示,MnO₂@AC的MnO₂(JCPDS No. 18-802),在 2*θ*=11.8°、18.8°、37.1°为(002)、(101)、(006)晶面,在 2*θ*=65.1°和 66.2°处对应于(119)晶面。此外,在 2*θ*=5.7°、24.3°和 43.7°处为AC的(002)、(004)和(008)晶面,与标准卡(JCPDS No. 74-2330)相匹配,表明通过一步水相碳还原法可以成功合成MnO₂@AC活性材料。

图 8 为 ASC (CSSE-MnO₂//AC)的电化学性能 测试结果。

从图 8a 可以看出,在电压扫描速率为 50 mV/s 的条件下,ASC(CSSE-MnO₂//AC)在 1 mol/L Na₂SO₄ 电解液中,随着电压的升高(1.8~2.4 V),其 CV 曲 线 呈 现 为 对 称 的 矩 形 ,表 明 ASC (CSSE-MnO₂//AC)在 1.8~2.4 V 电压范围内都具有理想 的赝电容行为^[16,18,25],且积分面积随电压升高而 增大,但无明显氧化还原峰;然而,在 1 mol/L Na₂SO₄+0.2 mol/L 的 AFC 电解液中,存在明显的 氧化还原峰。

从图 8b 可以看出,与未导电强化的 SSE 电极 制备的 ASC (SSE-MnO₂//AC)相比,ASC (CSSE-MnO₂//AC)具有更加明显的氧化还原峰,这主要是 因为,1 mol/L 的 Na₂SO₄电解液中加入 AFC 后,可 快速进行 Fe³⁺和 Fe²⁺间的氧化还原反应^[10,27]。





- 图 8 ASC (CSSE-MnO₂//AC)的电化学性能:扫描速率 50 mV/s 下的 CV 曲线 (a、b); 5.3 mA/cm²电流密 度下的 GCD 曲线(c)和不同电压下的能量密度(d); ASC (CSSE-MnO₂//AC)和 ASC (SSE-MnO₂//AC) 的面积比电容 (e)和 EIS 图 (f)
- Fig. 8 Electrochemical performances of ASC(CSSE-MnO₂//AC): CV curves at a scan rate of 50 mV/s (a, b); GCD curves at a current density of 5.3 mA/cm² (c) and energy densities at different voltages (d); Areal specific capacities (e) and EIS plots (f) of ASC(CSSE-MnO₂//AC)and ASC(SSE-MnO₂//AC)

从图 8c 的 ASC (CSSE-MnO₂//AC) 的恒电流 密度(5.3 mA/cm²) 的充放电曲线可以看出,当最 高充电电压从 1.5 V 升至 2.4 V 时,曲线近似对称三 角形,且放电时无明显电压降。

从图 8d 可以看出,当放电电流密度为 5.3 mA/cm²时,随着充电电压(1.5~2.4 V)的升高, ASC (CSSE-MnO₂//AC)的质量能量密度从由 11.1 W·h/kg 提高到 37.6 W·h/kg (质量功率密度 300 W/kg),体积能量密度由 8.2 mW·h/cm³提高到 27.9 mW·h/cm³。

从图 8e 可以看出,在放电电流密度为 3~ 11 mA/cm²时,ASC (CSSE-MnO₂//AC)在1 mol/L Na₂SO₄+0.2 mol/L AFC 电解液中表现出较高的面积 比电容 (1500 mF/cm²),随着放电电流密度的继续 升高 (21~84 mA/cm²),其面积比电容表现较小幅度 的降低,在 84 mA/cm²时为 1208 mF/cm²,比在放 电电流密度为 3~11 mA/cm²时的面积比电容仅降低 19.5%,倍率性能高达 80.5%。ASC(SSE-MnO₂//AC) 的面积比电容随着电流密度 (3~84 mA/cm²)升高而 显现较大幅度的降低 (979~219 mF/cm²),降幅达 77.6%。

从图 8f 的 ASC (CSSE-MnO₂//AC) 在 1 mol/L Na₂SO₄+0.2 mol/L AFC 电解液中的 EIS 图可以看出, 在中频 (1~2 Ω) 区域,与 ASC (SSE-MnO₂//AC) 相比,ASC (CSSE-MnO₂//AC)的 EIS 图显示出更 小的截距。此外,在低频 (2~4 Ω) 区域的曲线几乎 是一条直线。这些结果表明,ASC (CSSE-MnO₂//AC) 电极内部电子传输速度较快,且电极-电解液界面的 电荷转移内阻较低,表现出了理想的电容行为。由 此可见,导电强化自支撑电极工程设计策略可有效 提高超级电容器的电化学性能,这得益于两个方面: 一方面,由植物纤维、NCC、CMC和丙烯酸酯共聚 物共同构建的复合黏结剂网络使电极具有较好的自 支撑性能;另一方面,通过导电强化电极制备工艺, 由 CF和 CB共同构建的"高速公路+辅路"复合导 电网络可以有效提高电极的导电性能,从而降低 ASC(CSSE-MnO₂//AC)的内阻,提高活性材料的 利用率。

图 9 为本文制备的 ASC (CSSE-MnO₂//AC) 与 文献[10,26,28-32]发表的 SCs 的 Ragone 图。



图 9 ASC (CSSE-MnO₂//AC) 与文献发表的 SCs 的 Ragone 图

Fig. 9 Ragone plots of ASC (CSSE-MnO₂//AC) and SCs reported in the literatures

从图 9 可以看出, ASC (CSSE-MnO₂//AC)具 有 27.9 mW·h/cm³ 的体积能量密度,是 4 V/ (500 μA·h)锂薄膜电池^[28]的 3.5 倍, 是 63 V/220 μF 铝电解电容器^[28]的 400 倍。由于 ASC (CSSE-MnO₂//AC)采用 MnO₂ 赝电容和更优的"高速公路 +辅路"复合导电网络设计,其体积能量密度是具有 相似电极结构和电解液的 AC 器件^[10](1 mol/L Na₂SO₄+0.1 mol/L Fe(CN)³⁻/Fe(CN)⁴⁻氧化还原电解 液)的 4.6 倍,也优于石墨纸负载 MnO₂ 器件^[31] (1 mol/L Na₂SO₄ 电解液)的性能;当体积功率密 度达到 7.5 W/cm³时,其体积能量密度仍然保持在 21.8 mW·h/cm³,保持率高达 78.3%;同时,当质量 功率密度高达 10197 W/kg 时,可保持 29.5 W h/kg 的质量能量密度,优于大多数文献报道。与文献报 道性能最好的器件相比,ASC(CSSE-MnO₂//AC) 体积能量密度(27.9 mW·h/cm³)小于氮氛围中退火 处理还原石墨烯负载 Fe₂O₃//AC(rGO-Fe₂O₃//AC) (1 mol/L 的 LiPF₆)^[30] (49.7 mW·h/cm³) 和 PANI/MXene//Mxene(以聚苯胺和 Ti₃C₂T_x 制成的复

合材料薄膜为正极、纯 $Ti_3C_2T_x$ 薄膜为负极组装成的 非对称超级电容器,电解液为 $1 \text{ mol/L } H_2SO_4$)^[32] 器件(65.6 mW·h/cm³)。

然而,ASC(CSSE-MnO₂//AC)的优势在于, 电极制备工艺简单,未采用有机溶剂类电解液和强 酸或强碱类电解液^[26,30,32]。因此,可采用铜、铝、 不锈钢等材质集流片,具有成本、安全和高倍率性 能优势。

图 10 为 ASC(CSSE-MnO₂//AC)和 SC(CSSE-AC//AC)在 10 mA 电流强度(约 2 A/g 电流密度) 下充放电循环 10000 次后的电化学稳定性。



图 10 ASC (CSSE-MnO₂//AC)的循环性能(充放电电 压为 0~2.4 V)

Fig. 10 Cycling performance of ASC (CSSE-MnO₂//AC) (Charge and discharge voltage is $0\sim2.4V$)

从图 10 可以看出, 在前 3000 次充放电循环中, ASC(CSSE-MnO₂//AC)和 SC(CSSE-AC//AC)损 失了一部分电容,但在第 3000~8000次,其比电容 保持率稳定在 83%。表明经长期电化学循环后 (10000次),两种 SCs 的比电容虽略有下降,但仍 保持初始值的约 80%,显示出优异的稳定性,这得 益于自支撑电极结构的设计,可以保障电极活性材 料不脱落,提高了 SCs 的循环稳定性。

3 结论

(1)本文以来源广泛的植物纤维(棉纤维)、纳 米晶体纤维素、丙烯酸酯共聚物乳液为复合黏结剂 网络,构建了自支撑电极。采用 AC 为还原剂,还 原 KMnO₄ 成功制备了 MnO₂@AC。通过电极片工程 设计成功制备出导电强化自支撑电极片 CSSE-AC 和 CSSE-MnO₂,并组装非对称超级电容器 ASC (CSSE-MnO₂//AC)。

(2) 经导电强化工艺处理后,由 CF 与 CB 共同构建的"高速公路+辅路"复合导电网络为电极提供丰富的离子微通道和导电通路。

(3) ASC (CSSE-MnO₂//AC) 在 1 mol/L 的

Na₂SO₄+0.2 mol/L 的 AFC 电解液中表现出极高的面积比电容(1500 mF/cm²)、宽的工作电压窗口(1.8~2.4 V)、良好的倍率性能和出色的循环稳定性。

本文 ASC (CSSE-MnO₂//AC)的设计为开发柔 性廉价安全储能器件提供了一种简单可行的新策略。

参考文献:

- DAI J G, YANG C Y, XU Y T, *et al.* MoS₂@polyaniline for aqueous ammonium-ion supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2023, 35(39): 2303732.
- [2] WANG Y, HUO W C, YUAN X Y, et al. Composite of manganese dioxide and two-dimensional materials applied to supercapacitors[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2020, 36(2): 1904007.
- [3] FIC K, PLATEK A, PIWEK J, et al. Sustainable materials for electrochemical capacitors[J]. Materials Today, 2018, 21(4): 437-454.
- [4] RAYMUNDO-PIÑERO E, LEROUX F, BÉGUIN F. A highperformance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer[J]. Advanced Materials, 2006, 18(14): 1877-1882.
- [5] WANG L (王磊), WANG H B (王泓博), LI D P (李大鹏). Research progress of carbon-based electrode materials for double layer supercapacitors[J]. Chinese Battery Industry (电池工业), 2023, 27(3): 156-162.
- [6] WEN H L (文怀梁), ZHAO W (赵伟), JIN L H (靳琳浩), et al. Stacking density of active carbon and its impact on edle capacity behavior[J]. Electronic Components & Materials (电子元件与材料), 2017, 36(3): 26-30.
- [7] ZHOU P W (周鹏伟), LI B H (李宝华), KANG F Y (康飞宇), et al. The development of supercapacitors from coconut-shell activated carbon[J]. New Carbon Materials (新型炭材料), 2006, 21(2): 125-131.
- [8] LI Y Q, SHI X M, LANG X Y, *et al.* Remarkable improvements in volumetric energy and power of 3D MnO₂ micro supercapacitors by tuning crystallographic structures[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(11): 1830-1839.
- [9] CHANG L, CHEN S Q, FEI Y H, et al. Superstructured NiMoO4 @CoMoO4 core-shell nanofibers for supercapacitors with ultrahigh areal capacitance[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2023, 120(12): e2219950120.
- [10] HWANG J Y, LI M P, EL KADY M F, et al. Next-generation activated carbon supercapacitors: A simple step in electrode processing leads to remarkable gains in energy density[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(15): 1605745.
- [11] ZHANG Z A (张治安), LAI Y Q (赖延清), LI J (李劼), et al. Capacitance behavior of spiral wound supercapacitor[J]. Battery Bimonthly (电池), 2008, 38(2): 92-95.
- [12] LI Y S (李岩松), ZHENG M N (郑美娜), SHI Y F (石云飞), et al. Study on thermal behavior influences of spiral wound supercapacitors with package units structure[J]. Proceedings of the CSEE (中国电机 工程学报), 2016, 36(17): 4762-4769.
- [13] LUO X Y, CHEN Y, MO Y. A review of charge storage in porous carbon-based supercapacitors[J]. New Carbon Materials, 2021, 36(1): 49-68.
- [14] TIAN X J (田晓娟), CHENG X Y (程新跃), WEI Q F (魏取福). Rencent research progress and prospects of manganese dioxide based fiber supercapacitor[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料 学报), 2023, 40(6): 3187-3196.
- [15] ZHAO G Y, WANG F C, LIU M J, et al. A high-frequency flexible symmetric supercapacitor prepared by the laser-defocused ablation of MnO₂ on a carbon cloth[J]. New Carbon Materials, 2022, 37(3): 556-563.

- [16] BAO X J (包新军), JIANG J B (蒋建波), HUANG S (黄石), et al. Syntheses and electrochemical properties of PANI/α-MnO₂ composites with different mass ratios of starting aniline to α-MnO₂ for supercapacitors[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2011, 28(5): 442-446.
- [17] TU Q (涂倩), WANG J L (王婧璐), ZHENG Y Y (郑茵茵), et al. Fabrication of rod-like V₃O₇•H₂O electrode material and printing of supercapacitors[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(5): 1084-1091.
- [18] LIUYL(刘亚丽), ZHANGSF(张素风), HUXX(呼旭旭), et al. Highly stability bacterial cellulose/carbon nanotubes/MnO₂ composite supercapacitor electrodes[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(12): 2650-2658.
- [19] SUN Z J (孙振杰), LI C F (李彩风). Application of cellulose and its composites in supercapacitors[J]. China Pulp & Paper (中国造纸), 2020, 39(5): 70-75.
- [20] LUO C J (骆长江). Preparation of composite conductive network/selfsupported electrode and its application research in supercapacitors[D]. Yichang: China Three Gorges University (三峡大学), 2023.
- [21] XIAO X, LI T Q, YANG P H, et al. Fiber-based all-solid-state flexible supercapacitors for self-powered systems[J]. ACS Nano, 2012, 6(10): 9200-9206.
- [22] STOLLER M D, RUOFF R S. Best practice methods for deter mining an electrode material's performance for ultracapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(9): 1294-1301.
- [23] GUI Z, ZHU H L, GILLETTE E, et al. Natural cellulose fiber as substrate for supercapacitor[J]. ACS Nano, 2013, 7(7): 6037-6046.
- [24] SU H B, ZHU P L, ZHANG L C, et al. Waste to wealth: A sustainable and flexible supercapacitor based on office waste paper electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 786:

28-34.

- [25] ZHANG S F, LI L, LIU Y L, *et al.* Nanocellulose/carbon nanotube/ manganese dioxide composite electrodes with high mass loadings for flexible supercapacitors[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 326: 121661.
- [26] CHEN S Y, ZHANG Y F, TIAN D, et al. Polyaniline combining with ultrathin manganese dioxide nanosheets on carbon nanofibers as effective binder-free supercapacitor electrode[J]. Electrochimica Acta, 2023, 450: 142275.
- [27] ZHOU C L, WU X S, LUO C J, et al. Self-supporting electrode engineering design with composite conductive network for asymmetric MnO₂//AC supercapacitor[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2024, 40: e00891.
- [28] PECH D, BRUNET M, DUROU H, et al. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(9): 651-654.
- [29] HAO C X, YANG B C, WEN F S, et al. Flexible all-solid-state supercapacitors based on liquid-exfoliated black-phosphorus nanoflakes[J]. Advanced Materials, 2016, 28(16): 3194-3201.
- [30] RANI J R, THANGAVEL R, OH S, et al. High volumetric energy density hybrid supercapacitors based on reduced graphene oxide scrolls[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(27): 22398-22407.
- [31] QI W H, LYU R H, NA B, et al. Nanocellulose-assisted growth of manganese dioxide on thin graphite papers for high-performance supercapacitor electrodes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(4): 4739-4745.
- [32] WANG Y M, WANG X, LI X L, et al. Scalable fabrication of polyaniline nanodots decorated MXene film electrodes enabled by viscous functional inks for high-energy-density asymmetric supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126664.

(上接第1110页)

- [35] XIA Y, WANG X L, XIA X H, *et al.* A newly designed composite gel polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) for enhanced solid-state lithium-sulfur batteries[J]. Chemistry A European Journal, 2017, 23(60): 15203-15209.
- [36] GUO Y, LU J H, JIN Z Q, *et al.* InPc-modified gel electrolyte based on *in situ* polymerization in practical high-loading lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 143714.
- [37] YU H, ZHOU X, ZENG P, et al. 3D cellulose graphene aerogel with self-redox CeO₂ as Li₂S host forhigh-performance Li-S battery[J]. Energy Technology, 2022, 10(12): 2200616.
- [38] ZHANG T W, ZHANG J, YANG S, et al. Facile in situ chemical cross-linking gel polymer electrolyte, which confines the shuttle effect with high ionic conductivity and Li-ion transference number for quasi-solid-state lithium-sulfur battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(37): 44497-44508.
- [39] YI F Y, LI Z Y, GUO Q Z, et al. In situ synthesis of gel polymer electrolyte for lithium-metal anodes with a sulfide-enhanced interface via thiol-ene click chemistry[J]. Journal of Power Sources, 2023, 580: 233388
- [40] QIN S N, WANG Y Q, WU X, *et al.* Nylon-based composite gel membrane fabricated *via* sequential layer-by-layer electrospinning for rechargeable lithium batteries with high performance[J]. Polymers, 2020, 12(7): 1572.
- [41] JABBARI V, RASUL M G, SHAHBAZIAN-YASSAR R. Novel cross-linked gel polymer electrolyte (GPE) with long-term cycle life

for Li-metal batteries[C]//Electrochemical Society Meeting Abstracts 239. The Electrochemical Society, Inc., 2021: 67.

- [42] YU H, ZENG P, LIU H, et al. Li₂S in situ grown on threesimensional porous carbon architecture with electron/ion channels and dual active sites as cathodes of Li-S batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(28): 32968-32977.
- [43] HAN J, JANG H, BUI H T, et al. Stable performance of Li-S battery: Engineering of Li₂S smart cathode by reduction of multilayer graphene-embedded 2D-MoS₂[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 862: 158031.
- [44] YAN Y, ZHANG P, QU Z H, et al. Carbon/sulfur aerogel with adequate mesoporous channels as robust polysulfide confinement matrix for highly stable lithium-sulfur battery[J]. Nano Letters, 2020, 20(10): 7662-7669.
- [45] RAZZAQ A A, YAO Y Z, SHAH R, *et al.* High-performance lithium sulfur batteries enabled by a synergy between sulfur and carbon nanotubes[J]. Energy Storage Materials, 2019, 16: 194-202.
- [46] KIM S, CHO M, CHANTHAD C, et al. New redox-mediating polymer binder for enhancing performance of Li-S batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 44: 154-161.
- [47] CHENG M, LI L Y, CHEN Y X, et al. A functional bindersulfonated poly(ether ether ketone) for sulfur cathode of Li-S batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6(81): 77937-77943.
- [48] XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4303-4418.
- [49] STEPHAN A M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(1): 21-42.