

纤维素基多孔碳膜的制备及其电化学性能研究

吴亚鸽¹, 冉 奋^{1,2}

(1 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要 以 α -纤维素分散液为前驱体,采用简单的抽滤和热处理工艺制备多孔超薄碳膜。采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜等方法对其结构进行了表征;采用循环伏安、恒流充放电、交流阻抗等方法研究了其电化学性能;并且研究了多级孔结构对所制备的碳膜电化学性能的影响。结果表明:制备的超薄多孔碳膜呈现多级孔结构,厚度约为 $1.5\ \mu\text{m}$,在电流密度为 $0.5\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,容量达到 $169\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$;在 $2\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,在循环5 000圈后,可以保持80%的容量,同时库伦效率几乎保持100%。

关键词 超级电容器 α -纤维素 多孔碳膜 电极材料

中图分类号:TB324;TQ316.3 **文献标识码**:A **DOI**:10.11896/j.issn.1005-023X.2018.05.004

Preparation of Cellulose Matrix Porous Carbon Film by a Facile Process and Its Electrochemical Performance

WU Yage¹, RAN Fen^{1,2}

(1 College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050;

2 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract A simple method combining extraction operation and thermo-treatment was applied to synthesize a ultra-thin porous carbon film by using α -cellulose solution as precursor. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy were used to characterize the structure porous carbon film, and cyclic voltammetry, charging-discharging tests and electrochemical impedance spectroscopy were used to test the electrochemical properties of the prepared film. The effect of the structure on the electrochemical performance was also investigated. The results showed that the prepared ultra-thin porous carbon film exhibits porous structure with thickness of about $1.5\ \mu\text{m}$. Moreover, the porous carbon film has a highest specific capacitance of $169\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ at the current density of $0.5\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, and a capacitance retention of 80% at $2\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ after 5 000 cycles. Notably, the Coulombic efficiency kept 100% simultaneously during the process of cyclic charge-discharge.

Key words supercapacitor, α -cellulose, porous carbon film, electrode material

0 引言

全球经济的飞速发展促使人们对能源的需求也日益增加,能源作为现代文明的支柱产业之一,越来越受到人们的重视^[1]。然而,随着传统化石燃料等不可再生能源的不断消耗以及随之而来的环境污染问题的日渐加剧,清洁能源的开发、储存及其二次利用显得尤为重要^[2-3]。同时,新型储能器件的研究成为可再生能源开发与利用的关键。作为一种绿色无污染的新型储能装置,超级电容器以功率密度高、使用寿命长、不污染环境、使用的温度范围宽等优点引起了众多研究者的关注^[4-9]。目前,应用于超级电容器的电极材料大致可分为碳材料、金属氧化物材料和导电聚合物材料^[10-11]。以碳材料为电极的超级电容器,其储能机理为双电层电容机理。相比于基于赝电容机理的超级电容器,基于双电层电容机理的超级电容器研究更广泛、商业化程度更高,其中应用的碳电极材料主要包括活性炭、炭黑、碳纤维、碳纳米管、石

墨烯以及碳气凝胶等^[12-17]。

碳电极的研究工作主要集中在制备具有大的比表面积和较小内阻的多孔电极材料上,而碳膜是20世纪80年代中期发展起来的一种新型无机分离膜^[18-20],真空抽滤法是制备碳膜前驱体的一种方法。本工作采用有机 α -纤维素分散液作为碳膜前驱体,通过抽滤一定体积的纤维素溶液制备纤维素薄膜,经预氧化、碳化制得超级电容器电极材料,研究了碳膜表面及断面形貌对电化学性能的影响。

1 实验

1.1 主要仪器及试剂

主要仪器:扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司, JSM-6701F);透射电子显微镜(FEI Tecnai G2-TF20); N_2 吸附解吸仪(美国 Micromeritics 公司, ASAP 2020);电化学工作站(上海辰华仪器公司, CHI660C);LAND 电池测试系统(武汉

基金项目:国家自然科学基金(51203071;51363014;51463012;51763014);博士后科学基金(2014M552509;2015T81064);甘肃省自然科学基金(1506RJZA098);兰州理工大学红柳杰出人才计划(J201402)

吴亚鸽:女,1993年生,硕士研究生,主要从事高分子基能源材料研究 E-mail:493039338@qq.com 冉奋:通信作者,男,1978年生,博士,副教授,主要从事高分子能源及医用材料研究 E-mail:ranfen@163.com

市蓝电电子有限公司,CT2001A)。

主要试剂:α-纤维素(阿拉丁,AR);N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)(50%(质量分数),阿拉丁,AR);聚四氟乙烯(PTFE)支撑膜(0.22 μm,70 mm,海宁桃园医化厂)。

1.2 碳膜的制备

将α-纤维素溶解在16%(质量分数)的N-甲基吗啉水溶液中,在120℃的油浴下强力搅拌3h,得到浅棕色透明的0.020%(质量分数)的α-纤维素溶液;将该溶液立即置于液氮中快速冷却,形成被粉末化的纤维素-NMMO固体,并在4℃下存储^[21]。然后取2.5g冰冻粉末在4℃下溶于97.5g蒸馏水中,然后超声处理10min,以期获得纤维素分散液(100g,5.0 μg·g⁻¹)。取一定量分散液用真空泵在PTFE膜上过滤,并连同支撑膜在30℃烘箱内干燥10h。最后剥离纤维素薄膜,在320℃马弗炉中预氧化5h,升温速率为1.5℃·min⁻¹。之后在氮气氛围、800℃管式炉中碳化2h,升温速率为5℃·min⁻¹,即得到碳化后的纤维素薄膜。将α-纤维素直接进行预氧化、碳化处理,热处理程序与碳膜的热处理程序相同,即得纤维素碳化样品。

1.3 电极材料的制备

依照活性物质、石墨、乙炔黑、聚四氟乙烯(PTFE)乳液质量比分别为80%、7.5%、7.5%、5%混合均匀,调成糊状,涂抹在几何面积为1cm²的泡沫镍集流体上,活性物质的质量为4mg。在60℃烘箱内干燥8h,采用压片机在10MPa下压片,时间约为10s。电解液采用6mol/L的氢氧化钾。

2 结果与讨论

图1为纤维素碳化前后以及纤维素膜和碳膜表面的扫描电镜图。从图1(a)和(e)可以看出纤维素的直径分布在6~8 μm,且纤维素的表面存在一些垂直于径向的条纹和裂缝。通过图1(b)和(f)可以看出,经过预氧化、碳化热处理后的纤维直径有所减小,但是其形貌仍保持纤维状,且由于较高的热处理温度的影响,纤维表面出现大小不一的坑圈。图

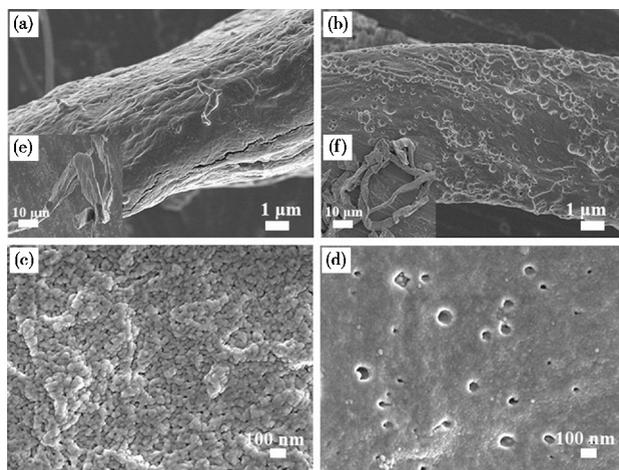


图1 (a,b)纤维素碳化前后的扫描电镜图((e,f)低倍电镜图);(c,d)纤维素膜、碳膜的表面扫描电镜图
Fig.1 The SEM images of (a,b)cellulose and carbonised cellulose ((e,f) the lower magnification SEM image), (c,d) cellulose and carbon film surface

1(c)是经α-纤维素分散液真空抽滤所得的纤维素膜的表面扫描电镜图,可以看出纤维素膜表面较为平整,且纤维素的纤维状形貌发生改变,由许多纤维素小颗粒堆积而成,而且膜的表面存在丰富均匀的纳米级的孔。经过热处理后,碳膜表面的扫描电镜图如图1(d)所示。碳膜表面的纤维素颗粒有所减小且由于高温处理膜表面出现100nm以下的大小不等的孔洞,这些孔有利于电极材料的电化学行为。

图2为纤维素膜和碳膜的断面扫描电镜图。由图2(a)可以看出纤维素膜的厚度约为2 μm,由断面局部放大图可以看出纤维素膜是由被粉末化的纤维素一层层垛叠而成,层与层之间还存在一定的缝隙,可以看出纤维素膜的内部结构相对较疏松。由图2(c)可以看出经过热处理后的碳膜厚度约为1.5 μm,且膜的断面出现许多大小不等的纳米级的孔洞,与图1(d)相比可知,碳膜内部有丰富的孔道贯通,这种结构对电解液在电极中的扩散有促进作用。

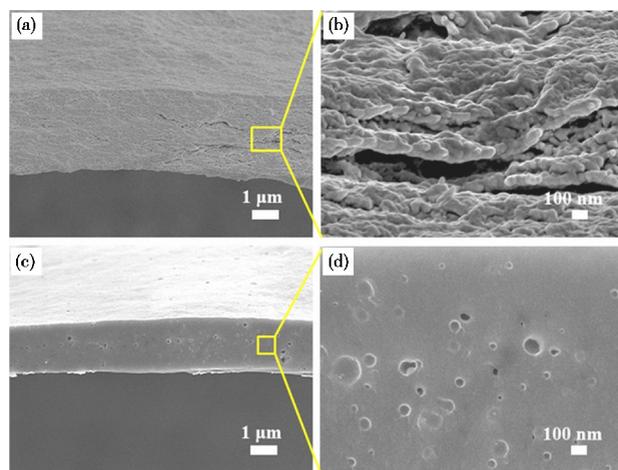


图2 (a,b)纤维素膜和(c,d)碳膜的断面扫描电镜图
Fig.2 The SEM images of (a,b) cellulose film and (c,d) section of carbon film

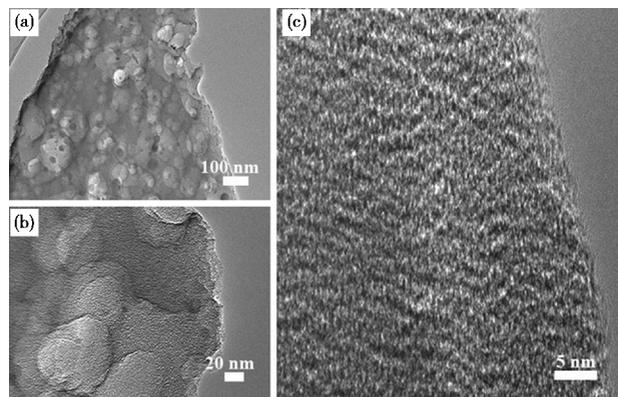


图3 碳膜的透射电镜图
Fig.3 TEM images of the carbon film

图3为不同放大倍数下碳膜的透射电镜照片。由图3(a)可以看出,碳膜内部分布着丰富的多级孔,这与前面SEM的结果一致。从图3(b)和(c)可看出,碳膜材料中有小于2nm的微孔、2~50nm的介孔以及大于50nm的大孔,而这种多级孔结构对超级电容器的应用有很大帮助;微孔可用于储存电荷,介孔的壁可缩短离子传输距离,大孔可作为

离子缓冲池^[22]。图4为碳化后纤维素的氮气吸脱附曲线和孔径分布曲线,可以看出图4(a)属于I型等温线,在低压区有一个快速增长的气体吸附量曲线,这主要是由于微孔的填充。随后出现一个近水平的平台,说明微孔已经填满,几乎没有进一步的吸附发生,所以其结构中主要存在一些微孔。而且,通过图4(b)碳化后纤维素的孔径分布曲线可知,其主要存在大量的微孔,而介孔和大孔相对较少。通过对碳化后纤维素孔径分析以及图3对比发现,制备的碳膜材料不仅

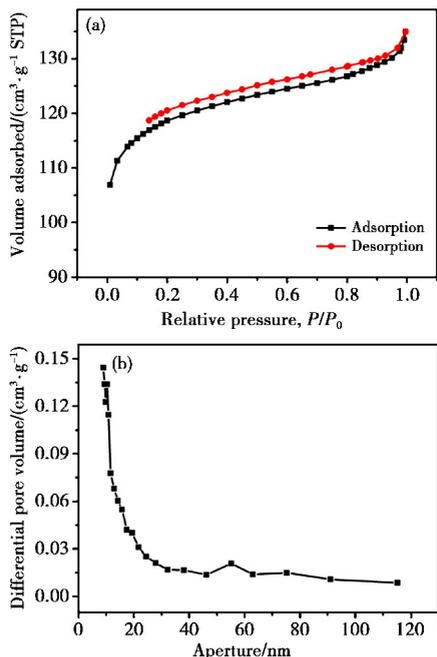


图4 碳化后纤维素的(a)N₂ 吸附曲线和(b)孔径分布曲线
Fig.4 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution of carbonised cellulose

存在微孔,同时还存在利于电解质浸入的大孔和易于离子扩散的介孔,故其相比于碳化后纤维素碳膜的多级孔结构具有一定的优越性。

图5为碳膜和碳化后纤维素的电化学性能对比图。图5(a)是扫描速率为5 mV · s⁻¹下的循环伏安曲线对比,可以看出,碳膜和碳化后纤维素电极材料的循环伏安曲线都没有明显的氧化还原峰,呈较为对称的类矩形,显示了典型的双电层电容,但是同等扫描速率下碳膜循环伏安曲线包围的面积明显大于碳化后纤维素,这表明碳膜的电化学性能更为优越。图5(b)是电流密度为0.5 A · g⁻¹下的恒流充放电曲线,可以看出,碳膜的曲线呈现更为标准的对称三角形,说明其电化学性能更稳定。经计算,在0.5 A · g⁻¹的电流密度下,制备的碳膜和碳化后纤维素的比容量分别为169 F · g⁻¹和142 F · g⁻¹。在图5(c)中,两种样品的本征阻抗都较小,分别为5.7 Ω和6.3 Ω,这表明纤维素基碳材料有较好的浸润性。但是,阻抗曲线半圆部分的半径却是碳膜材料明显小于碳化后纤维素材料,且在低频区,碳膜电极的斜率明显大于碳化后纤维素,这表明碳膜材料的电荷转移阻抗和扩散阻抗都较小,其贯穿材料内部的多级孔结构大大减小了电解液离子迁移的阻力,所以也表现出更优异的电化学性能。碳膜材料优异的电化学性能主要得益于其优异的多级孔结构,大孔在电解液中相当于离子缓冲池,具有储备电解质的作用且有利于离子的传输。同时,在介孔内电解质离子可以自由迁移,一方面能形成短的离子扩散路径;另一方面,尺寸较小的介孔能快速形成双电层,尺寸较大的微孔也能够选择吸附电解质离子,形成双电层,从而提高碳膜的电化学性能。图5(d)为两种电极材料在电流密度为0.5~5 A · g⁻¹下的容量保持情况,经计算碳膜和碳化后纤维素电极材料的电容保持率分别为70.4%和67.4%。

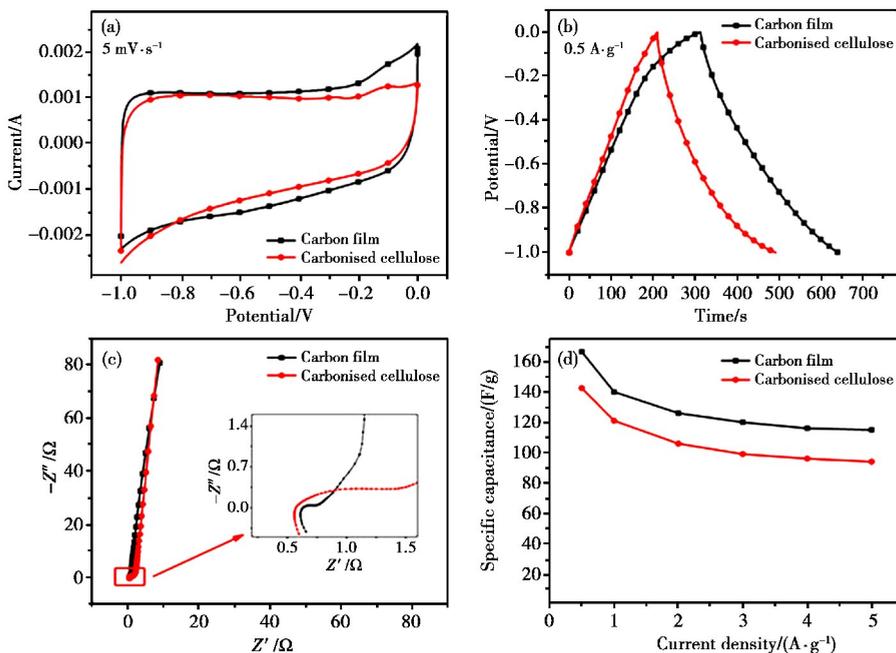


图5 碳膜和碳化后纤维素电化学性能对比图:(a) 5 mV · s⁻¹下的循环伏安曲线;(b) 0.5 A · g⁻¹下的恒流充放电曲线;(c)交流阻抗曲线;(d)倍率性能图(电子版为彩图)

Fig.5 Electrochemical properties comparison of carbon film and carbonised cellulose: (a) cyclic voltammograms at 5 mV · s⁻¹; (b) charging and discharging curves at 0.5 A · g⁻¹; (c) Nyquist plots and (d) capacitance retention at various currents

图6为碳膜电极材料的电化学性能图。从图6(a)和(b)可以看出,该碳膜体现为典型的双电层电容;随着扫描速率的增加,曲线的形状变化不大。从充放电曲线可以看出,在-1~0 V 电位窗口内,该碳膜呈现出倒三角形的曲线形状,因此材料的比容量为单纯的双电层电容,这与 CV 曲线得出的结论相符合。在图6(b)中的恒流充放电曲线中,充电时间和放电时间几乎一致,说明材料具有很好的库伦效率,非常适合用作超级电容器电极材料。在电流密度为 0.5~5

$\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时对应的电容值分别为 $169 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $143 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $130 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $123 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $119 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,在相同的电流密度下,其比报道的活性炭基底的碳膜^[5]比容量($128.9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)高出 $40 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,甚至比静电纺丝制得的碳纳米纤维^[17]的比容量($90 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)高出近一倍。从电化学阻抗谱来看,样品的电阻本征阻抗、电荷转移阻抗、扩散阻抗都较小(图6(c))。样品在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 5 000 次之后,容量保持率达到 80%左右(图6(d)),说明其具有较好的循环稳定性。

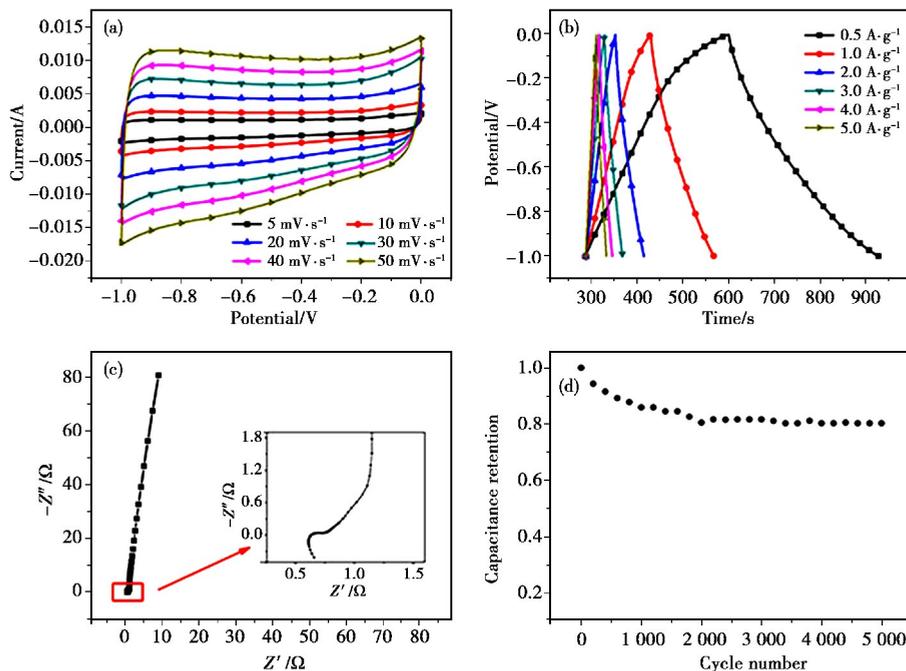


图6 碳膜的电化学性能图:(a)循环伏安曲线,(b)恒流充放电曲线,(c)交流阻抗曲线,(d)电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环性能图(电子版为彩图)

Fig.6 Electrochemical performance diagram of carbon film: (a) CV, (b) GCD and (c) EIS curve of the carbon film; (d) cycling performance at $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

3 结论

(1)以有机 α -纤维素分散液为碳膜前驱体,采用简单的真空抽滤,成功制备了纤维素基多孔碳膜,作为超级电容器电极材料;制备的碳膜厚度较小,具有丰富贯通的多级孔结构。

(2)贯通的多级孔结构使得碳膜电极材料具有较好的电化学性能。在电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,电容值为 $169 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 5 000 次,容量仍能保持 80%左右。

参考文献

- 1 Miller J R, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management[J].Science Magazine,2008,321(5889):651.
- 2 Sun F Y. Patent analysis of fuel cell car technology[J].Journal of Chongqing University of Technology (Natural and Science),2017,31(1):21(in Chinese).
- 3 孙凤艳.燃料电池汽车技术专利态势分析[J].重庆理工大学学报(自然科学版),2017,31(1):21.
- 3 Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J].Na-

- ture Materials,2008,7(11):845.
- 4 Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J].Chemical Society Reviews,2012,41(2):797.
- 5 Wang N, Zhao X, Liu C, et al. Enhanced electrochemical performance of activated carbon membrane prepared via in-situ supporting of polymer for supercapacitor application[J].Electronic Components and Materials,2016,35(3):13(in Chinese).
- 王乃婕,赵晓宁,刘畅,等.聚合物支撑法制备活性炭膜材料及其超级电容性能[J].电子元件与材料,2016,35(3):13.
- 6 Wu Y, Ran F. Vanadium nitride quantum dot/nitrogen-doped microporous carbon nanofibers electrode for high-performance supercapacitors[J].Journal of Power Sources,2017,344:1.
- 7 Su F, Poh C K, Chen J S, et al. Nitrogen-containing microporous carbon nanospheres with improved capacitive properties[J].Energy & Environmental Science,2011,4(3):717.
- 8 Song H, Ran F, Fan H, et al. Hemocompatibility and ultrafiltration performance of surface-functionalized polyethersulfone membrane by blending comb-like amphiphilic block copolymer[J].Journal of Membrane Science,2014,471:319.