

高稳定性细菌纤维素/碳纳米管/MnO₂ 复合超级电容器电极

刘亚丽, 张素凤*, 呼旭旭, 李 磊, 李 楠, 刘 叶

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 首先, 利用细菌纤维素 (BC) 的两亲分子结构和纳米尺寸效应实现了水中羟基化多壁碳纳米管 (简称 MWCNT) 的有效分散; 接着, 利用 BC 的三维多孔及柔性支架结构和 MWCNT 的优良导电性, 采用真空抽滤辅助自组装构建了 BC/MWCNT 复合膜; 然后, 在 BC/MWCNT 复合膜上电沉积 MnO₂ 构建了 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极。采用 SEM、TEM、XRD、Raman 光谱及 XPS 对 BC/MWCNT 复合膜及 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极进行了表征, 测试了其力学性能及电化学性能。结果表明, BC 和 MWCNT 通过氢键紧密结合协同赋予复合膜优良的电导率和力学性能。BC/MWCNT 复合膜的多孔结构、电解质吸收特性及蜂窝状活性 MnO₂ 纳米片的桥连结构赋予其出色的电化学性能和循环稳定性, 在 1 mA/cm² 的电流密度下, BC/MWCNT/MnO₂-20 (电沉积时间 20 min) 的面积比电容和质量比电容分别达到 1.17 F/cm² 和 200 F/g, 在 20 mA/cm² 的电流密度下进行 10000 次循环后, 其比电容保留率为 96%。BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极的制备简便且成本低廉, 在开发柔性储能器件方面具有应用潜力。

关键词: 细菌纤维素; 多壁碳纳米管; 二氧化锰; 膜电极; 电化学性能; 高稳定性; 功能材料

中图分类号: TQ630; TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 12-2650-09

High stability bacterial cellulose/carbon nanotube/MnO₂ composite supercapacitor electrodes

LIU Yali, ZHANG Sufeng*, HU Xuxu, LI Lei, LI Nan, LIU Ye

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Effective dispersion of hydroxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNT for short) in water was achieved utilizing the amphiphilic molecular structure and nano-size effect of bacterial cellulose (BC). BC/MWCNT composite films were then constructed by vacuum filtration assisted self-assembly based on three-dimensional porous and flexible scaffold structure of BC and excellent conductivity of MWCNT. Finally, novel BC/MWCNT/MnO₂ composite film electrodes were constructed by electrodeposition of MnO₂ on the BC/MWCNT composite films. BC/MWCNT composite film and BC/MWCNT/MnO₂ composite film electrodes were characterized by SEM, TEM, XRD, Raman spectrum and XPS, and evaluated for their mechanical and electrochemical properties. The results showed that BC and MWCNT were closely bonded through hydrogen bonds to confer excellent electrical conductivity and mechanical properties. The porous structure of BC/MWCNT composite film, the electrolyte absorption characteristics and the bridge structure of honeycomb active MnO₂ nanosheets endowed it excellent electrochemical performance and remarkable cycling stability. At a current density of 1 mA/cm², the area specific capacitance and mass specific capacitances of BC/MWCNT/MnO₂-20 (electrodeposition time of 20 min)

收稿日期: 2023-02-14; 定用日期: 2023-06-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230099

基金项目: 陕西省重点产业创新链项目 (2020ZDLGY11-03); 生物质化学与材料国际联合研究中心项目 (2018GHJD-19); 陕西省秦创“科学家+工程师”队伍建设项目 (2022KXJ-135)

作者简介: 刘亚丽 (1990—), 女, 博士生, E-mail: BS1901005@sust.edu.cn。联系人: 张素凤 (1972—), 女, 教授, E-mail: zhangsufeng@sust.edu.cn。

reached 1.17 F/cm² and 200 F/g, respectively. And the specific capacitance retention was stable at 96% after 10000 cycles at a current density of 20 mA/cm². The BC/MWCNT/MnO₂ composite film electrode was facile and inexpensive to prepare and showed great potential in the development of flexible energy storage devices.

Key words: bacterial cellulose; multi-walled carbon nanotubes; manganese dioxide; film electrodes; electrochemical performances, high stability; functional materials

随着便携式和可穿戴设备的快速发展, 柔性超级电容器电极得到了广泛的研究^[1]。活性电极材料对于提高超级电容器的性能起到至关重要的作用^[2]。MnO₂ 因其优越的电容行为、高理论电容 (~1370 F/g)、无毒、高丰度、成本可控和环境无害性, 是超级电容器电极的理想材料^[3-5]。然而, 其电导率低、循环稳定性差和离子扩散常数低等不足, 使其在电化学领域的应用受限^[6]。

通常, 将 MnO₂ 与具有大比表面积、低电阻的石墨烯和碳纳米管 (CNT) 等高导电材料复合使用^[7-8]。复合材料的制备方法主要有电沉积法^[9]、水热/溶剂热处理法^[10]及原位氧化还原法^[11]等。其中, 电沉积法可实现在 CNT 基材上直接生成纳米 MnO₂, 所得 MnO₂/CNT 复合膜用作超级电容器电极, 电化学性能优异^[12-13]。然而, CNT 较差的分散性及成膜性阻碍了其广泛应用。通过使用表面活性剂、CNT 氧化、聚合物接枝等化学修饰可改变 CNT 的表面性质, 提高其分散性^[14-15]。但化学修饰过程对 CNT 的导电性有负面影响^[16]。研究发现, 细菌纤维素 (BC) 具有两亲分子结构和纳米尺寸效应, 其与 CNT 在尺寸上的匹配性可促进 CNT 在 BC 介质中均匀分散^[17-18]。此外, BC 的超细网络结构和高孔隙率、高拉伸强度、高保水能力和优异的生物降解性等有助于电极与水系电解质的接触, 并为电解质离子提供扩散通道, 具有作为柔性超级电容器理想基材的巨大潜力^[19-21]。

本研究拟设计一种薄膜分层电极, 以 BC 为绿色分散剂, 在超声辅助作用下对羟基化多壁碳纳米管 (简称 MWCNT) 实现高效分散和交织, 真空辅助自组装构建自支撑基底, 其中 MWCNT 在三维多孔结构中作为导电通道, 而 BC 作为柔性支架。然后将 MnO₂ 电沉积在自支撑复合膜上, 以期获得电化学性能优异的纤维素基复合薄膜电极材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

BC, 食品级, 海南亿德食品有限公司; MWCNT, 质量分数为 95%, 南京先丰纳米材料科技有限公司; 无水乙醇 (C₂H₅OH)、无水硫酸钠 (Na₂SO₄)、四水合乙酸锰 (C₄H₆MnO₄·4H₂O), AR, 天津市大茂化

学试剂厂。所有原料与化学试剂均未经过进一步纯化, 直接使用。

Sigma 300 扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Zeiss 公司; Tecnai F20 透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; DXRxi 显微拉曼成像光谱仪 (Raman)、K-Alpha X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Scientific 公司; AI-700-NGD 万能试验机, 高特威尔检测仪器 (青岛) 有限公司; GT3001AZ 蓝电电池测试系统, 武汉市蓝电电子股份有限公司; CHI760E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 方法

以具有高导电性的 MWCNT 和具有优异机械性能的 BC 为原料制备复合膜, 并以复合膜为导电基底在其表面电沉积 MnO₂ 构建 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极。富含羟基的 MWCNT 和 BC 形成稳定的氢键结合。同时, 在电沉积 MnO₂ 过程中, MWCNT 和 BC 交织形成具有大量离子扩散通道的三维交联网络, 可使电解液充分渗透, 且二者表面的羟基可有效吸附电解液中的 Mn²⁺, 有利于电沉积的发生, 其制备过程示意图如图 1 所示。

1.2.1 BC/MWCNT 复合膜的制备

首先, 将 BC 薄膜切割成小块, 水洗至中性。然后, 加入去离子水机械搅拌 10 min 分散均匀形成 BC 悬浮液, 控制其质量浓度为 1.0 g/L。

将一定量 MWCNT 加入 200 mL 去离子水中, 超声 (200 W) 30 min, 待分散均匀后, 缓慢加入一定量质量浓度为 1.0 g/L 的 BC 悬浮液, 以 500 r/min 机械搅拌 6 h, 将得到的 BC/MWCNT 悬浮液经真空抽滤自组装成型后, 置于 45 °C 下真空干燥 12 h, 得到 BC/MWCNT 复合膜 (定量为 35 g/m²)。控制 BC 与 MWCNT 的质量比分别为 3 : 7、2 : 8、1 : 9 (其中 BC 与 MWCNT 的总质量为 40 mg) 制备的复合膜标记为 BC/MWCNT^{3:7}、BC/MWCNT^{2:8}、BC/MWCNT^{1:9}。

1.2.2 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极的制备

以 BC/MWCNT^{2:8} 复合膜为导电基底, 通过电沉积法在基底上沉积 MnO₂ 制备了 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极。在电化学工作站上进行电沉积实验, 采用标准三电极体系, 其中 BC/MWCNT^{2:8} 复合膜为工作电极, 铂片电极和 Ag/AgCl 电极分别作

为对电极和参比电极,在浓度均为 0.1 mol/L 的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 Na_2SO_4 的水溶液中进行恒电压电沉积,沉积电压为 0.8 V,电沉积时间分别为 10、20 和 30 min。随后,将 BC/MWCNT/ MnO_2 复合膜

电极用去离子水洗涤 3 次,以除去表面残留的电解质溶液,并在 25 °C 下干燥 24 h。根据电沉积时间的不同,将复合膜电极分别标记为 BC/MWCNT/ MnO_2 -10、BC/MWCNT/ MnO_2 -20、BC/MWCNT/ MnO_2 -30。

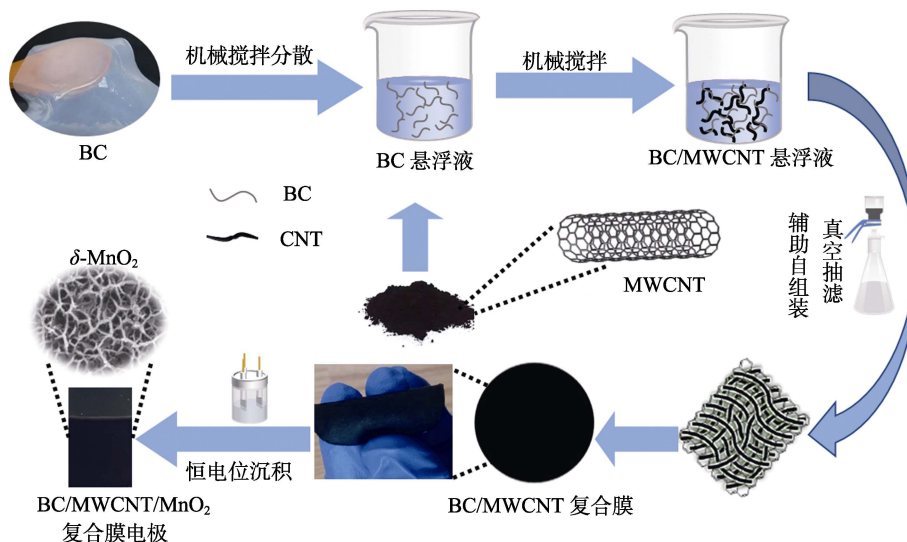


图 1 BC/MWCNT/ MnO_2 复合膜电极制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of BC/MWCNT/ MnO_2 composite membrane electrode

1.3 结构表征与性能测定

1.3.1 结构表征

SEM 测试: 将复合膜裁成适当大小,用导电胶粘在样品台上,用 SEM 对材料的微观形貌特征进行测试。

TEM 测试: 将样品用去离子水稀释,超声分散后,滴在微栅铜网上用 TEM 对样品的微观形貌进行表征。

XRD 测试: 用 XRD 对样品的结晶结构进行表征。将复合膜直接放置到样品台上,扫描设置为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $6 (^\circ)/\text{min}$ 。

Raman 测试: 将少量样品直接附着于双面胶带上,用 Raman 对其进行化学结构测试,光源波长 532 nm,拉曼位移范围为 $500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 。

XPS 分析: 将样品黏贴在双面胶带上,用 XPS 对复合膜的化学结构进行表征,测试后采用 CasaXPS 软件进行数据分析。

1.3.2 复合膜力学性能测定

通过万能试验机测定 BC/MWCNT 复合膜的拉伸性能,标距长度为 10 mm (尺寸 $10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$),使用 500 kg 称重传感器,拉伸速率为 1 mm/min。

1.3.3 复合膜电化学性能测定

采用三电极体系测试复合膜的电化学性能,以 Ag/AgCl 和铂片分别为参比电极和对电极,以浓度为 1 mol/L 的 Na_2SO_4 水溶液为电解液,电压窗口为 0~1 V。循环性能在蓝电电池测试系统上进行测试,

其他电化学性能均在电化学工作站上进行测试。

循环伏安法 (CV) 测试: 在特定扫描速率 (5 mV/s) 下,将 BC/MWCNT/ MnO_2 复合膜电极进行充放电实验,绘制所加电压和输出电流密度间的关系曲线,由此推断氧化还原反应的可行性,并通过优化扫描速率为后续电化学实验奠定基础。实验中扫描速率分别为 5、10、20、50、80、100 mV/s 。选取一圈稳定的数据作为原始数据。

恒流充放电法 (GCD) 测试: 通过 GCD 评估电极储能能力。在恒电流密度条件下,将待测电极进行充放电实验,绘制输出电位与时间的关系曲线,评价电极的充放电性能、循环性能、库仑效率。基于 GCD 曲线并根据式 (1) 计算比电容 (C_s):

$$C_s = Q / (m \times \Delta V) = I \times \Delta t / (m \times \Delta V) \quad (1)$$

式中: C_s 为比电容, F/g ; Q 为阳极 (或阴极) 电量的积分, C ; I 为恒定放电电流, A ; Δt 为放电时间, s ; m 为活性材料的负载质量, g ; ΔV 为电压窗口, V 。将公式 (1) 中的 m 替换为面积 (cm^2),其余不变,计算出面积比电容 (C_a , F/cm^2)。

超级电容器的能量密度 (E , $\text{W} \cdot \text{h/kg}$) 和功率密度 (P , W/g) 按式 (2) 和 (3) 通过 GCD 曲线计算:

$$E = 1/2 C_s (\Delta V)^2 \quad (2)$$

$$P = E / \Delta t \quad (3)$$

式中: C_s 为比电容, F/g ; ΔV 为电压窗口, V ; Δt 为放电时间, s 。实验中电流密度分别为 0.5、1、2、

5、10 mA/cm², 选取一圈稳定的数据作为原始数据。

电化学阻抗谱 (EIS) 测试: EIS 使用 1 个小频率的正弦扰动即可实现稳定的线性电化学响应, 得到不同频率下的阻抗数据点。将得到的 EIS 曲线进行模型匹配拟合可得出溶液扩散电阻值、等效电阻值及电荷转移电阻值等。实验中 EIS 的频率范围为 0.01~100 kHz, 振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 BC 与 MWCNT 质量比对 BC/MWCNT 复合膜物理/化学性能的影响

本研究基于 BC 与 MWCNT 之间的界面氢键实现 MWCNT 在水中的稳定分散, 同时促进 BC/MWCNT 复合膜的电导率和机械性能的增强, 且 BC 与 MWCNT 的一维尺寸匹配性使得二者发生紧密的接触和缠绕。因此, BC/MWCNT 基底兼具 BC 优秀的柔韧性和 MWCNT 良好的导电性。

采用 SEM 对 BC/MWCNT 复合膜进行了形貌表征, 结果见图 2。

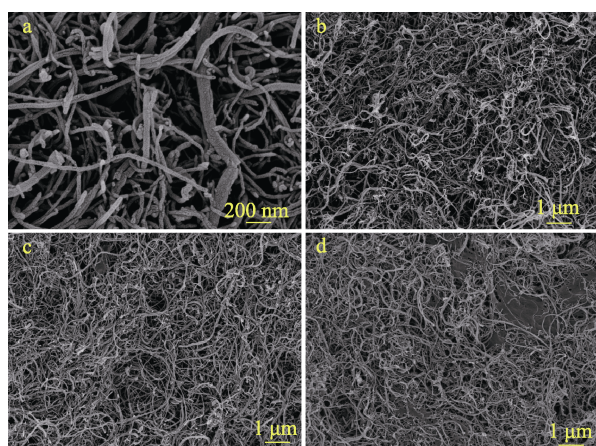


图 2 BC 和 MWCNT 物理混合物 (a)、BC/MWCNT^{3:7} (b)、BC/MWCNT^{2:8} (c)、BC/MWCNT^{1:9} (d) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of mixture of BC and MWCNT (a), BC/MWCNT^{3:7} (b), BC/MWCNT^{2:8} (c), BC/MWCNT^{1:9} (d)

如图 2a 所示, BC 平均直径为 20~50 nm, 具有典型的交联网络。羟基化的 MWCNT (直径 10~20 nm) 表面有较多褶皱, 易自组装形成纳米线束。从图 2b~d 可以看出, BC/MWCNT 复合膜具有互穿网络结构, 很好地保留了多孔, 可作为离子存储层, 缩短 Mn²⁺到 MWCNT 表面的扩散距离, 利于电沉积的发生^[22]。随着 BC 含量的减小, BC/MWCNT 基底的均匀度逐渐降低, BC/MWCNT^{1:9} 表面出现微米级的孔洞, 严重影响了 BC/MWCNT 复合材料的机械性能和电导率。结果表明, BC 在提供很好的机械支撑作用的同时, 对 MWCNT 起到了分散效果, 有效

地防止了 MWCNT 的团聚, 保证其良好的导电性及机械性能^[23]。

图 3a 是 BC、BC/MWCNT^{3:7}、BC/MWCNT^{2:8} 和 BC/MWCNT^{1:9} 的 FTIR 谱图。

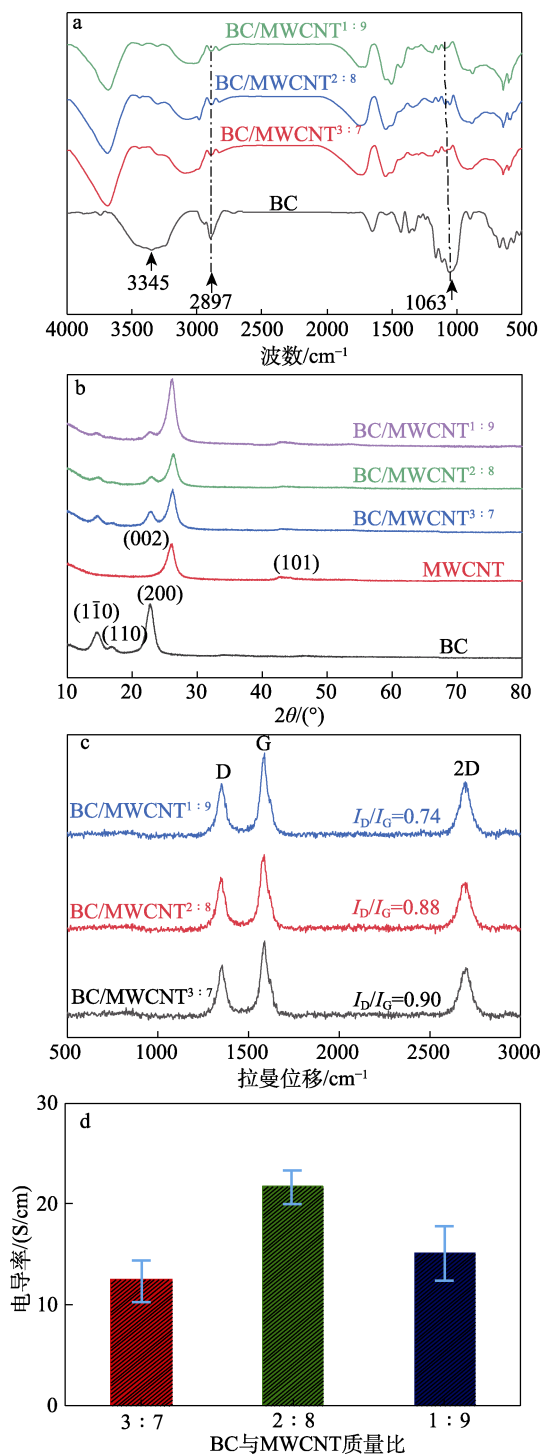


图 3 BC、BC/MWCNT 复合膜的 FTIR 谱图 (a)、XRD 谱图 (b)、拉曼谱图 (c) 和电导率 (d)

Fig. 3 FTIR spectra (a), XRD patterns (b), Raman spectra (c) and electronic conductivity diagram (d) of BC and BC/MWCNT composite films

由图 3a 可以看出, 与纯 BC 相比, BC/MWCNT^{3:7}、BC/MWCNT^{2:8} 和 BC/MWCNT^{1:9} 中依然存在

3345 cm^{-1} 处宽而强的归属于—OH 的伸缩振动峰 2897 cm^{-1} 处归属于 C—H 的对称伸缩振动峰, 1649 cm^{-1} 处归属于—OH 的弯曲振动和 C—O 的伸缩振动等纤维素的特征吸收峰, 只是峰强减小。随着 MWCNT 的加入 1649 cm^{-1} 峰向高波数移动, 这归因于 BC 与 MWCNT 之间氢键的产生。并且, BC/MWCNT^{3:7}、BC/MWCNT^{2:8} 和 BC/MWCNT^{1:9} 均在 3445 cm^{-1} 处出现—OH 伸缩振动的强吸收峰, 表明 MWCNT 带有大量—OH, 有利于 Mn^{2+} 的吸附^[24]。

图 3b 是 BC、BC/MWCNT^{3:7}、BC/MWCNT^{2:8} 和 BC/MWCNT^{1:9} 的 XRD 谱图。纯 BC 中, 2θ 为 14.6°、22.6° 处有两个宽峰, 2θ 为 16.8° 处有一个弱峰, 分别对应于纤维素 I 结构的($\bar{1}10$)、(110)和(200)晶面^[25]。MWCNT 在 $2\theta = 25.9^\circ$ 处有一个尖峰, 在 $2\theta = 43.0^\circ$ 处有一个弱峰, 分别对应于石墨(002)和(101)晶面^[26]。上述所有的特征衍射峰在 BC/MWCNT^{3:7}、BC/MWCNT^{2:8} 和 BC/MWCNT^{1:9} 的 XRD 谱图中都能清晰显示, 这表明 MWCNT 与 BC 已成功结合。同时, 随着 MWCNT 加入量的增加, BC 的特征峰强度逐渐减弱, MWCNT 的特征峰强度逐渐增大。

图 3c 是 BC/MWCNT 复合膜的拉曼光谱图。可以观察到属于 MWCNT 的 D 带(1347 cm^{-1})、G 带(1583 cm^{-1})和 2D 带(2694 cm^{-1}), 通常使用 D 带和 G 带的峰值强度比(I_D/I_G)来评价碳材料的石墨化程度。BC/MWCNT^{3:7}、BC/MWCNT^{2:8} 和 BC/MWCNT^{1:9} 复合膜的 I_D/I_G 值分别为 0.90、0.88、0.74, 表明随着 BC 添加量的增加, 复合膜的 I_D/I_G 逐渐增大, 这是由于 BC 黏附在 MWCNT 的表面, 引起 MWCNT 表面更多的缺陷, 该结构赋予 BC/MWCNT 复合膜更高的导电性^[27]。

在复合膜上的电沉积可行性与其电导率密切相关。采用四点探针法测量了不同质量比的 BC/MWCNT 复合膜的电导率, 结果如图 3d 所示。不同于 BC 的绝缘性, BC/MWCNT^{3:7} 电导率为 12.50 S/cm, 超过了实际电沉积应用中对复合膜的要求(10 S/cm)^[28]。提高 MWCNT 的添加量, 得到的 BC/MWCNT^{2:8} 获得了更高的电导率(21.74 S/cm), 这归因于 MWCNT 短纤维和 BC 长纤维交错形成连续稳定的导电网络。继续增加 MWCNT 的加入量, BC/MWCNT^{1:9} 的电导率下降到 15.15 S/cm, 这是由于过多的 MWCNT 分散不均匀, 出现严重的团聚现象, 导致难以形成足够的、有效的、均匀的导电通路。

2.2 BC 与 MWCNT 质量比对 BC/MWCNT 复合膜力学强度的影响

图 4 为不同 BC 与 MWCNT 质量比的 BC/MWCNT 复合膜的拉伸性能。MWCNT 成膜性较差, 如图 4 插图所示。添加 BC 后复合膜的拉伸强度显著增加,

最高可达 20 MPa。说明被 BC 良好分散的 MWCNT 导电液在真空辅助下自组装成 BC/MWCNT 复合膜, BC 主要提供柔性支撑, MWCNT 主要提供高导电性, 二者通过氢键紧密结合, 协同赋予 BC/MWCNT 基底优良的电导率和机械性能。综合考虑复合膜的机械性能及导电性能, BC/MWCNT^{2:8} 是后续电沉积实验最优的柔性复合膜。

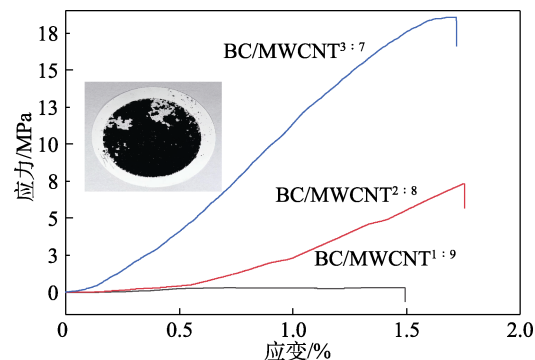
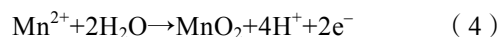


图 4 BC/MWCNT 复合膜的应力-应变曲线(插图为 MWCNT 较差的成膜性照片)

Fig. 4 Stress-strain curves of BC/MWCNT composite films (the inset is a picture of poor film-forming properties of MWCNT)

2.3 电沉积时间对 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极电化学性能的影响

BC/MWCNT^{2:8} 复合膜的稳定结构可保障电沉积时 Mn^{2+} 的均匀分布, 为 MnO_2 的均匀沉积奠定基础。电沉积过程涉及的反应如式(4)所示:



通过电沉积直接在 BC/MWCNT^{2:8} 复合膜上合成纳米 MnO_2 活性层。图 5 是 BC/MWCNT^{2:8} 和 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极的 SEM 图(插图为高放大倍数下图像)。

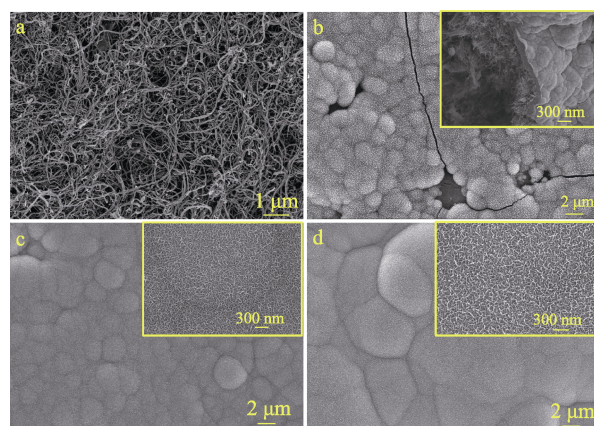


图 5 BC/MWCNT^{2:8} (a)、BC/MWCNT/MnO₂-10 (b)、BC/MWCNT/MnO₂-20 (c)、BC/MWCNT/MnO₂-30 (d) 的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of BC/MWCNT^{2:8} (a), BC/MWCNT/MnO₂-10 (b), BC/MWCNT/MnO₂-20 (c), BC/MWCNT/MnO₂-30 (d)

由图 5 可明显看出, 纳米 MnO₂ 沉积于 BC/MWCNT^{2:8} 表面, 形成了蜂窝状微观结构的 MnO₂ 活性层, 这为 Mn²⁺ 的高效传输提供了有利的网络通道。但是, BC/MWCNT/MnO₂-10 上的纳米 MnO₂ 活性层并没有完全占据 BC/MWCNT^{2:8} 表面, 纳米 MnO₂ 活性层外壳沿着空缺处断裂, 说明层间存在力学支撑, 而 BC/MWCNT/MnO₂-20 上的 MnO₂ 活性层已经完全覆盖在 BC/MWCNT^{2:8} 复合膜上, 且无断裂。蜂窝状纳米 MnO₂ 活性层中存在纳米孔, 大量电解质离子可以互穿纳米孔。BC/MWCNT/MnO₂-30 上的纳米 MnO₂ 活性层呈现出山丘状的隆起, 形成一个厚层, MnO₂ 自身的低电导率且过厚的 MnO₂ 层使得内部结构接触不到电解质, 其电化学性能下降^[29]。

图 6 是 BC/MWCNT/MnO₂-20 的 TEM 图。

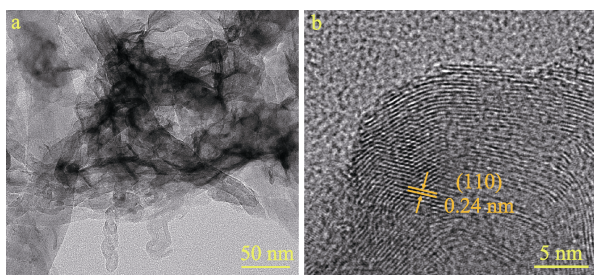


图 6 BC/MWCNT/MnO₂-20 的低倍 TEM 图 (a) 和高倍 TEM 图 (b)

Fig. 6 Low magnification TEM image (a) and high magnification TEM image (b) of BC/MWCNT/MnO₂-20

从图 6a 可以看出, 在 BC/MWCNT/MnO₂-20 复合膜上沉积了均匀分布的超薄 MnO₂ 纳米片, 与 SEM 结果一致。互联的 MnO₂ 纳米片表面可以提高电极与电解质之间的有效接触, 与 SEM 结果吻合。从图 6b 可看出, 晶格条纹间距为 0.24 nm, 对应于 δ -MnO₂ 的 (110) 晶面, 这与 XRD 结果一致 (图 7a)。

图 7a 是电沉积不同时间后的 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极的 XRD 谱图, 通过分析确定 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜的晶体结构。BC/MWCNT 复合膜由 BC 和 MWCNT 组成, 同时具有 BC 和 MWCNT 的特征峰, $2\theta=14.6^\circ$ 、 16.8° 和 22.6° 的特征峰分别对应于纤维素 I 的 (110)、(110) 和 (200) 晶面, $2\theta=25.9^\circ$ 、 43.0° 处特征峰对应于 MWCNT 的 (002) 和 (101) 晶面衍射峰。 $2\theta=12.5^\circ$ 、 25.2° 、 36.2° 和 67.1° 处特征峰分别对应于纯 δ -MnO₂ 的 (001)、(002)、(110) 和 (020) 晶面衍射峰, 在 BC/MWCNT/MnO₂-10、BC/MWCNT/MnO₂-20、BC/MWCNT/MnO₂-30 的 XRD 谱图中存在 $2\theta=36.2^\circ$ 和 67.1° 的衍射峰, 说明电沉积的 MnO₂ 是 δ -MnO₂。在复合膜 BC/MWCNT 上电沉积 MnO₂ 后, BC/

MWCNT/MnO₂-10、BC/MWCNT/MnO₂-20、BC/MWCNT/MnO₂-30 中归属于纤维素的衍射峰被抑制。随着电沉积时间的增加, BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜中 δ -MnO₂ 加入量的增加, 导致 $2\theta=25.9^\circ$ 处对应于 MWCNT 的特征峰强度降低, 这是由于 δ -MnO₂ 在 $2\theta=25.2^\circ$ 处特征峰干扰所致^[30]。更重要的是, 复合膜中 δ -MnO₂ 具有宽衍射峰和弱衍射峰, 这表明 δ -MnO₂ 以非晶态形式存在, 这种具有非晶态结构的超级电容器电极材料通常会增强电解质离子对电极基体的渗透, 并提供更大的电极-电解质界面接触面积和更多的氧化还原反应位点^[31]。

图 7b 是 BC/MWCNT 和 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极的拉曼谱图。对比发现, 电沉积 MnO₂ 后, BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜中对应于 BC 的 D 带、G 带和 2D 带特征峰消失, 而在 575 和 646 cm⁻¹ 处出现拉曼特征峰分别归属于 Mn—O 键的平面内对称伸缩振动和八面体 MnO₆ 中的 Mn—O 键的平面外对称伸缩振动, 表明 MnO₂ 成功负载到复合膜 BC/MWCNT^{2:8} 上。通过对比 BC/MWCNT/MnO₂-10、BC/MWCNT/MnO₂-20 和 BC/MWCNT/MnO₂-30 发现, 随着电沉积时间的增加, 属于 MnO₂ 拉曼特征峰的强度升高, 说明电沉积时间越长, 复合膜 BC/MWCNT^{2:8} 上负载的 MnO₂ 量越多。

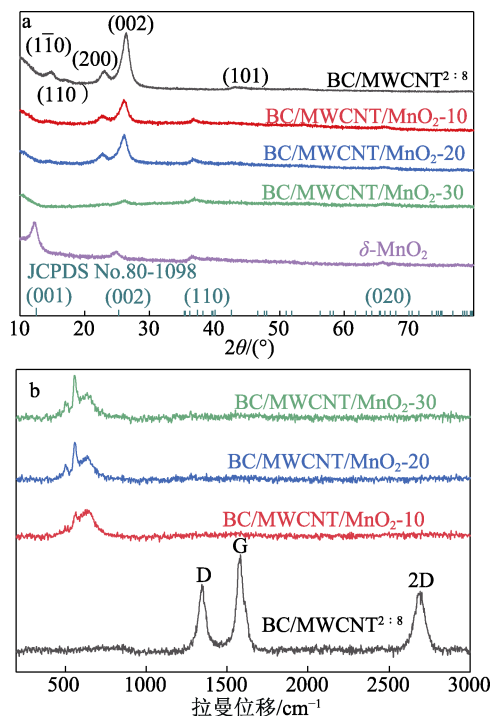


图 7 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极的 XRD 谱图 (a) 和拉曼谱图 (b)

Fig. 7 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of BC/MWCNT/MnO₂ composites film electrodes

图 8 为 BC/MWCNT^{2:8} 和 BC/MWCNT/MnO₂-20 的 XPS 谱图。

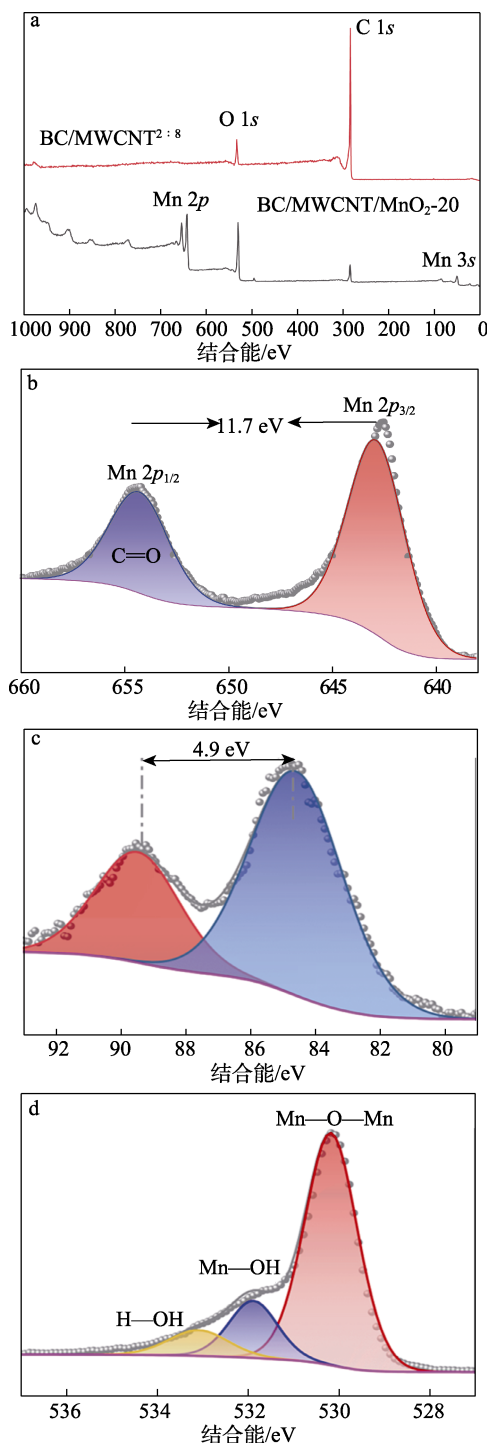


图 8 BC/MWCNT^{2·8}和 BC/MWCNT/MnO₂-20 的 XPS 谱图 (a)、BC/MWCNT/MnO₂-20 的 Mn 2p (b)、Mn 3s (c) 及 O 1s (d) 高分辨率 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of BC/MWCNT^{2·8} and BC/MWCNT/MnO₂-20 (a), as well as Mn 2p (b), Mn 3s (c), and O 1s (d) high-resolution XPS spectra of BC/MWCNT/MnO₂-20

可以看出, BC/MWCNT/MnO₂-20 复合膜电极含有 Mn、O 和 C 元素, 说明含 Mn 物质成功地负载在 BC/MWCNT 复合膜表面 (图 8a)。图 8b 是 BC/MWCNT/MnO₂-20 复合膜电极的 Mn 2p 精细光谱, Mn 2p_{3/2} (642.0 eV) 与 Mn 2p_{1/2} (653.7 eV) 的自

旋能量差为 11.7 eV, 表明样品中存在 MnO₂^[4]。图 8c 是 BC/MWCNT/MnO₂-20 复合膜电极的 Mn 3s 精细光谱, 在结合能 84.5 和 89.4 eV 处的两个特征峰分别对应 Mn⁴⁺和 Mn³⁺, 能量差值为 4.9 eV。Mn⁴⁺和 Mn³⁺的结合能差在 4.7~5.4 eV 之间, 确认了 BC/MWCNT/MnO₂-20 复合膜电极中氧化态 Mn⁴⁺的存在。图 8d 是 BC/MWCNT/MnO₂-20 复合膜电极的 O 1s 精细光谱, 在结合能 533.0、531.8 和 530.1 eV 处的特征峰分别代表水 (H—OH)、水合锰氧化物 (Mn—OH) 和无水锰氧化物 (Mn—O—Mn)。结合以上结果及文献分析表明, Mn 的价态为 3.44, 与 Mn 3s 谱的值吻合, 充分表明锰氧化物主要以 MnO₂ 的形式存在^[4]。

采用三电极体系评价了 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极的电化学性能, 结果见图 9。如图 9a 所示, 所有 CV 曲线都呈现出类似矩形且对称的形状, 表明 BC/MWCNT/MnO₂-10、BC/MWCNT/MnO₂-20、BC/MWCNT/MnO₂-30 都具有一种理想的赝电容行为, 且积分面积随沉积时间的增加而增大。图 9b 是 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极在 1 mA/cm² 时的 GCD 曲线, 根据公式 (1) 计算出 BC/MWCNT/MnO₂-10、BC/MWCNT/MnO₂-20 和 BC/MWCNT/MnO₂-30 的面积比电容和质量比电容分别为 0.52、1.17、0.90 F/cm² 和 123、200、185 F/g。比电容在沉积时间 20 min 内达到峰值, 并随着沉积时间的进一步增加而开始下降。随着沉积时间的延长, MnO₂ 层厚度增加, 离子传输通道减少, 这是导致比电容下降的主要原因^[9,32]。在不同扫描速率下 BC/MWCNT/MnO₂-20 电极的 CV 曲线呈准矩形 (图 9c), 表明其具有良好的赝电容行为。不同于其他赝电容器, MnO₂ 基电容器的 CV 曲线形状类似于双层电容器, 这是由于 MnO₂ 基超级电容器经历了一系列连续的表面氧化还原反应, 包括从 Mn (III) 氧化为 Mn (IV) 和从 Mn (IV) 还原为 Mn (III), 这些氧化还原峰一起形成了一个近似矩形的 CV 曲线^[33]。随着扫描速率的增加, CV 曲线从矩形逐渐向梭形转变, 这表明低电导率 MnO₂ 的高负载影响了其倍率能力。图 9d 为电压降幅较小的 BC/MWCNT/MnO₂-20 复合膜电极的恒电流充放电结果。根据公式 (2), 在电流密度分别为 1、2、3、4、5 和 10 mA/cm² 下, 相应的面积比电容分别为 1169、547、344、247、190 和 81 mF/cm²。BC/MWCNT/MnO₂ 的奈奎斯特图如图 9e 所示, 根据半圆在 X 轴的截距, BC/MWCNT/MnO₂-10、BC/MWCNT/MnO₂-20、BC/MWCNT/MnO₂-30 的电阻 (R_s) 约为 7 Ω, 证实了 BC/MWCNT/MnO₂ 电极具有良好的导电性。

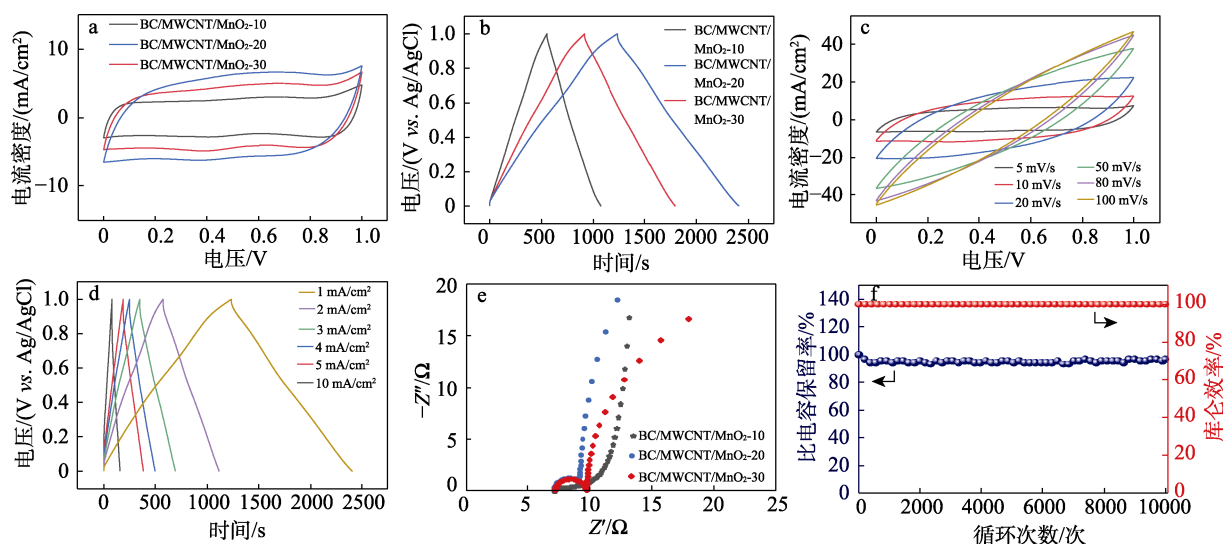


图 9 扫描速率为 5 mV/s 时 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极的 CV 曲线 (a); 电流密度为 1 mA/cm² 时 BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极的 GCD 曲线 (b); BC/MWCNT/MnO₂-20 在不同扫速下的 CV 曲线 (c); BC/MWCNT/MnO₂-20 在不同电流密度下的 GCD 曲线 (d); BC/MWCNT/MnO₂ 复合膜电极的 EIS 奈奎斯特图 (e); BC/MWCNT/MnO₂-20 循环性能 (f)

Fig. 9 CV curves of BC/MWCNT/MnO₂ composite electrodes at a scanning speed of 5 mV/s (a); GCD curves of BC/MWCNT/MnO₂ composite electrodes at a current density 1 mA/cm² (b); CV curves of BC/MWCNT/MnO₂-20 at different scanning speed (c); GCD curves of BC/MWCNT/MnO₂-20 at different current densities (d); EIS Nyquist plots of BC/MWCNT/MnO₂ composite electrodes (e); Cycle performance of BC/MWCNT/MnO₂-20 (f)

在 20 mA/cm² 电流密度下对 BC/MWCNT/MnO₂-20 复合膜电极进行 10000 次循环, 结果见图 9f。可以看出, 其比电容保留率约为 96%。在前期循环 (1000 次) 中比电容快速下降是 MnO₂ 的外部 and 内部层之间的黏附不稳定造成的, 源于在 BC/MWCNT 基底上沉积了过厚的 MnO₂ 层。在随后的 9000 次循环中, 电极保持了超过 96% 的初始比电容, 这表明内部 MnO₂ 层在循环过程中保持稳定, BC/MWCNT/MnO₂-20 复合膜电极在高电流密度下仍能保持稳定。

综上, BC/MWCNT/MnO₂-20 出色的电化学性能归因于 BC/MWCNT 复合膜上沉积的高品质 MnO₂ 纳米片, 其精细的蜂窝状结构, 具有大的比表面积和丰富的氧化还原活性位点。

3 结论

基于 BC 对 MWCNT 良好的分散性及真空辅助自组装过程, MWCNT 与 BC 表面丰富的羟基之间的界面氢键使得 BC/MWCNT 成为兼具高导电性和良好机械性能的复合膜, 通过简单的电沉积方法, 在复合膜 BC/MWCNT 表面上沉积 MnO₂, 成功制备了无黏结剂的自支撑膜电极 BC/MWCNT/MnO₂。主要结论如下:

(1) 两亲性化学结构的 BC 可作为绿色表面活性剂, 将 MWCNT 很好地分散到水中, 同时二者良好的一维纳米尺寸匹配性使其充分缠绕; 此外, 表

面多羟基的 BC 和 MWCNT 可形成界面氢键。基于以上多重作用, 复合膜 BC/MWCNT 兼具导电性和机械性。不同的 BC 与 MWCNT 质量比对 BC/MWCNT 复合材料的形貌结构及导电性有明显影响。当 BC 和 MWCNT 的质量比为 2:8 时, BC/MWCNT^{2:8} 复合膜导电性能最好, 可达到 21.74 S/cm。

(2) 复合膜 BC/MWCNT 富含羟基, 有利于 Mn²⁺ 的吸附, 当电沉积时间为 20 min 时, BC/MWCNT/MnO₂-20 复合膜电极的电化学性能最优, 当电流密度为 1 mA/cm² 时, 其比电容可达 1.17 F/cm² (200 F/g), 且具有优异的循环稳定性, 在 20 mA/cm² 的电流密度下进行 10000 次循环后, 其比电容保留率稳定在 96%。

参考文献:

- [1] ZHAO Z, XIA K, HOU Y, *et al.* Designing flexible, smart and self-sustainable supercapacitors for portable/wearable electronics: From conductive polymers[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50(22): 12702-12743.
- [2] MA J (马婧), WANG F P (王芳平), ZHOU K L (周凯玲), *et al.* Preparation of sandwich-type biochar electrode materials and performance of supercapacitor[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 374-379.
- [3] ALLAGUI A, ELWAKIL A S, FOUDA M E, *et al.* Capacitive behavior and stored energy in supercapacitors at power line frequencies[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 390: 142-147.
- [4] ZHANG S F (张素凤), HU X X (呼旭旭), ZHOU Q S (周秋生), *et al.* Study on electrochemical performance of nitrogen-doped carbon fiber functionally modified by MnO₂ nanosheets[J]. *Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报)*, 2022, 37(1): 36-42.
- [5] WU D, XIE X, ZHANG Y, *et al.* MnO₂/carbon composites for supercapacitor: Synthesis and electrochemical performance[J].

- Frontiers in Materials, 2020, 7: 1-16.
- [6] ZHANG Y, YUAN X, LU W, *et al.* MnO₂ based sandwich structure electrode for supercapacitor with large voltage window and high mass loading[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 525-532.
- [7] MOHIT S, KAUSHIK N, MOBIN S M. Robust nanocomposite of nitrogen-doped reduced graphene oxide and MnO₂ nanorods for high-performance supercapacitors and nonenzymatic peroxide sensors[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8): 10489-10504.
- [8] JYOTHIBASU J P, WANG R H, ONG K, *et al.* Cellulose/carbon nanotube/MnO₂ composite electrodes with high mass loadings for symmetric supercapacitors[J]. Cellulose, 2021, 28(6): 3549-3567.
- [9] CHEN H, ZENG S, CHEN M, *et al.* Oxygen evolution assisted fabrication of highly loaded carbon nanotube/MnO₂ hybrid films for high-performance flexible pseudo supercapacitors[J]. Small, 2016, 12(15): 2035-2045.
- [10] WANG L, HUANG M, CHEN S, *et al.* δ -MnO₂ nanofiber/single-walled carbon nanotube hybrid film for all-solid-state flexible supercapacitors with high performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(36): 19107-19115.
- [11] PATIL B, AHN S, PARK C, *et al.* Simple and novel strategy to fabricate ultra-thin, lightweight, stackable solid-state supercapacitors based on MnO₂-incorporated CNT-web paper[J]. Energy, 2018, 142: 608-616.
- [12] HUANG Z H, SONG Y, FENG D Y, *et al.* High mass loading MnO₂ with hierarchical nanostructures for supercapacitors[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3557-3567.
- [13] JIANG G H (蒋光辉), OUYANG Q S (欧阳全胜), HU M Y (胡敏艺), *et al.* Research progress in preparation and application of manganese dioxide/graphene composites[J]. Hunan Nonferrous Metals (湖南有色金属), 2021, 37(4): 51-55.
- [14] LIANG X, LI H, DOU J, *et al.* Stable and biocompatible carbon nanotube ink mediated by silk protein for printed electronics[J]. Adv Mater, 2020, 32(31): e2000165.
- [15] CHEN Z Y (陈泽宇), LIU J (刘静), PU C S (蒲春生), *et al.* Surfactant-assisted multi-walled carbon nanotubes dispersion: Mechanism and properties evaluation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(2): 269-275.
- [16] FENG X, WANG X, ZHANG C, *et al.* Highly conductive and multifunctional nanocomposites based on sulfated nanocellulose-assisted high dispersion limit of single-walled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2021, 183: 187-195.
- [17] GUAN Q F, HAN Z M, YANG K P, *et al.* Sustainable double-network structural materials for electromagnetic shielding[J]. Nano Lett, 2021, 21(6): 2532-2537.
- [18] HONG F (洪帆), SONG J (宋洁), BAI J (白洁), *et al.* Research progress on functional modification of bacterial cellulose[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(12): 2377-2384.
- [19] ZHOU J, YUAN Y, TANG J, *et al.* Metal-organic frameworks governed well-aligned conducting polymer/bacterial cellulose membranes with high areal capacitance[J]. Energy Storage Materials, 2019, 23: 594-601.
- [20] WANG Z, LEE Y H, KIM S W, *et al.* Why cellulose-based electrochemical energy storage devices[J]. Advanced Materials, 2021, 33(28): e2000892.
- [21] XU T, DU H, LIU H, *et al.* Advanced nanocellulose-based composites for flexible functional energy storage devices[J]. Advanced Materials, 2021, 33(48): e2101368.
- [22] HU Z A (胡中爱), WANG C J (王成娟), LI Z M (李志敏). Preparation and electrochemical properties of MnO₂ solid supercapacitors[J]. Journal of Northwest Normal University: Natural Science (西北师范大学学报: 自然科学版), 2021, 57(1): 63-69.
- [23] HUANG H D, LIU C Y, ZHANG L Q, *et al.* Simultaneous reinforcement and toughening of carbon nanotube/cellulose conductive nanocomposite films by interfacial hydrogen bonding[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2015, 3(2): 317-324.
- [24] GAO L (高璐), CHEN L (陈琳), HONG F (洪帆). Effect of CNT concentration on the physical and electrochemical properties of CNT@BC nanocomposite film[J]. Journal of Cellulose Science and Technology (纤维素科学与技术), 2020, 28(4): 28-37.
- [25] CHEN Y X, CAI K F, LIU C C, *et al.* High-performance and breathable polypyrrole coated air-laid paper for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(21): 1701247-1701260.
- [26] BAO J, HOU C, DONG Q, *et al.* ELP-OPH/BSA/TiO₂ nanofibers/c-MWCNTs based biosensor for sensitive and selective determination of *p*-nitrophenyl substituted organophosphate pesticides in aqueous system[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 85: 935-942.
- [27] FAN F D, ZHOU J, SHENG L, *et al.* Juglone bonded carbon nanotubes interweaving cellulose nanofibers as self-standing membrane electrodes for flexible high energy supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125325.
- [28] PENG X W, WU K Z, HU Y J, *et al.* A mechanically strong and sensitive CNT/rGO-CNF carbon aerogel for piezoresistive sensors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(46): 23550-23559.
- [29] ZHAO Q, SONG A, DING S, *et al.* Preintercalation strategy in manganese oxides for electrochemical energy storage: Review and prospects[J]. Advanced Materials, 2020, 32(50): 200245.
- [30] ZHU C, YANG L, SEO J K, *et al.* Self-branched α -MnO₂/ δ -MnO₂ heterojunction nanowires with enhanced pseudocapacitance[J]. Materials Horizons, 2017, 4: 1-30.
- [31] PARAYANGATTIL J J, CHEN M Z, LEE R H. Polypyrrole/carbon nanotube freestanding electrode with excellent electrochemical properties for high-performance all-solid-state supercapacitors[J]. ACS Omega, 2020, 5(12): 6441-6451.
- [32] DONG L B, XU C J, LI Y, *et al.* Flexible electrodes and supercapacitors for wearable energy storage: A review by category[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(13): 4659-4685.
- [33] BOYD S, GANESHAN K, TSAI W Y, *et al.* Effects of interlayer confinement and hydration on capacitive charge storage in birnessite[J]. Nature Materials, 2021, 20(12): 1689-1694.