

新材料技术

纳米纤维素/碳纳米管/纳米银线柔性电极的制备

潘媛媛, 杨旖旎, 滕佑超, 莫梦敏, 李大纲

(南京林业大学, 南京 210037)

摘要: **目的** 以竹粉为原料制备纳米纤维素, 并将其作为基底材料制备纳米纤维素/碳纳米管/纳米银线复合电极, 应用于柔性超级电容器。 **方法** 采用化学机械处理法, 将竹粉通过化学处理以及研磨、超声等处理, 制备成纳米纤维素悬浮液; 分别将多壁碳纳米管和纳米银线超声分散于溶剂中; 最后, 通过层层自组装制备纳米纤维素/碳纳米管/纳米银线复合电极, 同时, 作为对照组, 制备纳米纤维素/碳纳米管复合电极。 **结果** 纳米纤维素纤维的直径大约为 30~100 nm, 相互之间缠绕成网状结构, 是很好的支撑材料, 纳米纤维素/碳纳米管/纳米银线复合电极具有很好的成膜性和电化学性能, 在扫描速率为 30 mV/s 时, 面积比电容达到 77.95 mF/cm²。 **结论** 以纳米纤维素为基底, 通过层层自组装方法制备的纳米纤维素/碳纳米管/纳米银线复合电极具有较好的电化学性能, 可作为柔性超级电容器的电极。

关键词: 纳米纤维素; 碳纳米管; 复合电极; 超级电容器; 纳米银线

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)07-0080-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.07.015

Preparation of Flexible Cellulose Nanofibers/Carbon Nanotubes/Silver Nanowires Composite Electrode

PAN Yuan-yuan, YANG Yi-ni, TENG You-chao, MO Meng-min, LI Da-gang
(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare cellulose nanofibers with bamboo powder as the raw material and prepare cellulose nanofibers (CNFs)/multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/silver nanowires (AgNWs) composite electrode with cellulose nanofibers as the substrate. The composite electrode can be applied for the flexible supercapacitor. First, we used bamboo powder coming from nature for raw material and the aqueous CNFs suspension were prepared by chemical treatment, one time-pass grinding and sonication successively. The multi-walled carbon nanotube and silver nanowire were ultrasonically dispersed in the solvent, respectively. Finally, the CNFs/MWCNTs/AgNWs composite electrode was prepared by layer by layer method. As the control group, cellulose nanofibers/multi-walled carbon nanotubes composite electrode was prepared. Cellulose nanofibers, the diameter of which was about 30~100 nm, intertwining into a net structure, were good supporting materials. CNFs/MWCNTs/AgNWs composite electrode could be bent and the specific capacitance of it reached 77.95 mF/cm² at 30 mV/s. With cellulose nanofibers as the substrate, the CNFs/MWCNTs/AgNWs composite electrode prepared through layer by layer method has better electrochemical performance and it can be used as the electrode for flexible supercapacitor.

KEY WORDS: cellulose nanofibers; carbon nanotubes; composite electrode; supercapacitor; silver nanowires

当前, 化石能源被过度开采和利用, 能源问题和环境保护成为当今世界的两大重要议题。随着便携式

电子设备和交通工具的迅速发展, 各国投入大量精力发展低耗材、无污染的高性能储能器件^[1-2]。超级电

收稿日期: 2017-11-23

基金项目: 国家自然科学基金 (31670555)

作者简介: 潘媛媛 (1993—), 女, 南京林业大学硕士生, 主攻纳米纤维素基超级电容器电极的制备。

通信作者: 李大纲 (1959—), 男, 博士, 南京林业大学教授, 主要研究方向为纳米纤维素复合材料。

容器是一种介于传统电容器和锂离子电池之间的存储能量的装置,具有能量密度高、充放电速度快、循环寿命长及绿色安全等优点,应用前景广阔。

国内外对柔性超级电容器进行了大量的研究,主要的研究方向包括纳米尺寸的电极材料和纸基等柔性基材的非金属集流体方面^[3]。与电池和金属基超级电容器相比,柔性超级电容器具有低成本、可弯曲、形态多样、绿色环保等优点^[3-4]。文献表明^[4],当碳纳米管油墨的涂布面积为 0.072 mg/cm^2 时,以碳纳米管涂布到纸张表面制备的柔性超级电容器比电容达到 200 F/g 。此外,以纳米纤维素为骨架,负载碳材料及金属氧化物等制备柔性电极的应用也不少。WANG 等^[5]以纳米纤维素和碳纳米管构筑支撑体系,加入超长二氧化钛,制备得到的柔性电极的比电容达到 62.5 mF/cm^2 。纳米纤维素(CNFs)是从竹粉等生物质材料中提取获得的,属于绿色环保型材料,具有超高的长径比和优异的力学性能,被广泛用于柔性电极的骨架支撑材料中,作为基底材料的应用较少^[6-8]。碳纳米管(CNTs)自被发现以来,人们对其性能进行了大量的基础性研究^[9]。CNTs是由类似片状的石墨卷曲而成,不仅具备石墨的优良特性,如导电、导热、耐腐蚀及耐冲击等,还具有优异的电化学性能和力学性能,以单壁碳纳米管为电极材料制备的柔性超级电容器的比电容可达到 100 mF/cm^2 ,既可以作为电极的骨架支撑材料,又能提供优异的电化学性能^[10-15]。纳米银线(AgNWs)具有高比表面积、大长径比、优良的导电性和柔韧性^[16-18],在导电薄膜方面得到广泛应用,与碳材料复合可以提高复合材料的弯曲性和电性能。

这里以纳米纤维素为电极基底,以多壁碳纳米管为中层,以纳米银线为面层,采用层层自组装方法制备纳米纤维素/碳纳米管/纳米银线复合电极,电极表面平整致密,复合界面结合紧密,弯曲性和电化学性能良好。

1 实验

1.1 材料和设备

主要材料:竹粉,60~80目,浙江竹林;氨水、冰乙酸、盐酸、氢氧化钾、次氯酸钠、异丙醇(IPA)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS),均为分析纯,南京市化学试剂有限公司;多壁碳纳米管(MWCNTs),直径为10~20 nm,深圳市纳米港有限公司;纳米银线水相分散液,直径为70 nm,苏州冷石纳米材料科技有限公司。

主要仪器:集热式恒温加热磁力搅拌机,DF-101S,南京大卫仪器设备有限公司;研磨机,MKCA6-2, Masuko Corp.(日本);超声波细胞破碎仪,XO-1200D,冷冻干燥机,XIANOU-10,南京先欧仪器制造有限公司;台式高速离心机,H1650,湖

南湘仪实验室仪器开发有限公司;真空泵,Rocker300,台湾Rocker公司;场发射扫描电镜,S-4800,HITAGHI(日本);傅里叶红外光谱仪,NICOLET iS10,Thermo SCIENTIFIC(美国);X射线衍射仪,Ultima IV,Rigaku(Japan);电化学工作站,CHI660E,上海辰华仪器有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 CNFs 离心液

采用化学机械法制备CNFs悬浮液^[1,5,8,19],具体实验步骤参照Yang^[1]对CNFs悬浮液的制备方法。取一定量的CNFs悬浮液超声分散在水中,质量浓度为 0.6 mg/mL ,超声功率为 960 W 。采用离心机对上述离心液进行离心,转速设为 8000 r/min ,离心时间设置为 10 min ,最终取上层清液得到CNFs离心液。

1.2.2 MWCNTs 分散液

将一定量的MWCNTs加入去离子水中,依照MWCNTs和SDBS的质量比为1:5来称量SDBS加入上述溶液中,利用玻璃棒搅拌使其得到均匀分散,将超声波细胞破碎仪的超声功率设为 960 W ,超声处理 2 h 后得到MWCNTs分散液。

1.2.3 AgNWs 分散液

取一定量的AgNWs水相分散溶液,按照IPA和水的体积比为1:1来加入定量的IPA,配制质量分数为0.25%的溶液,玻璃棒搅拌均匀,超声波细胞破碎仪的超声功率设为 960 W ,超声处理 30 min 得到AgNWs分散液。

1.2.4 三层复合电极

取一定量的CNFs离心液倒入真空抽滤装置,成膜后倒入MWCNTs分散液,待MWCNTs分散液将要成膜(液面高度为 2 mm 左右)时,倒入AgNWs分散液,成膜后溶剂置换去除水分,放入冷冻干燥机里干燥 48 h 得到CNFs/MWCNTs/AgNWs复合电极,见图1。结合复合电极的成膜性能和电化学性能,将CNFs,MWCNTs,AgNWs三者的质量比定为 $1.4:1.05:1$ 。采用相同方法制备CNFs/MWCNTs复合电极。

1.3 结构表征

1) 利用场发射扫描电子显微镜表征样品的微观形貌,包括薄膜的物质分布情况、表面形态以及纤维的直径分布等。样品在观察前进行干燥处理,未喷金,断面采用撕裂方式获得,电压一般为 5 kV ,可以依照实际情况微调。

2) 利用傅里叶红外光谱仪测试薄膜表面的化学元素及官能团构成。模式设为Smart iTR diamond ATR,选择的波长范围为 $650 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,测试前样品需干燥,并保持其干净。

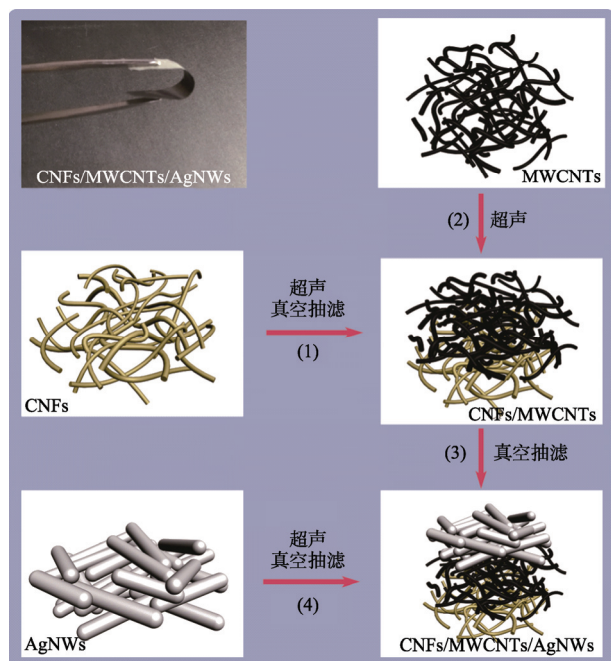


图1 CNFs/ MWCNTs/ AgNWs 复合电极的制备流程
Fig.1 Fabrication process of CNFs/MWCNTs/AgNWs composite electrode

3) 利用 X 射线衍射仪分析材料表面的晶体结构、结晶度、空间分布等。测试条件中射线源为 Cu-K α , 管压为 40 kV, 管流为 30 mA, 扫描的范围为 5°~80°, 步进速率为 5°/min。

4) 利用电化学工作站对薄膜电极进行电化学性能测试, 包括循环伏安法 (CV) 测试、恒电流充放电 (G-CD) 测试和交流阻抗 (EIS) 测试。CV 测试的电压窗口设为 -0.2 ~ 0.8 V, 扫描速率为 10, 30, 50 和 100 mV/s; G-CD 测试的电压窗口设为 -0.2 ~ 0.8 V, 电流密度为 0.1, 0.3, 0.5, 1 A/cm²; EIS 测试的初始电位设为开路电压, 频率范围设为 0.01 ~ 100 000 Hz。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

三层复合电极的断面形貌见图 2a, 最上端是纤维素层, 纤丝纤细紧实, 中间是碳纳米管层, 下端是薄薄的纳米银线层。由图 2b 可以看出, CNFs 与 MWCNTs 界面结合紧密, CNFs 纤丝与 MWCNTs 相互缠绕。由图 2c 可以看出, MWCNTs 的直径为 20~30 nm, 分散

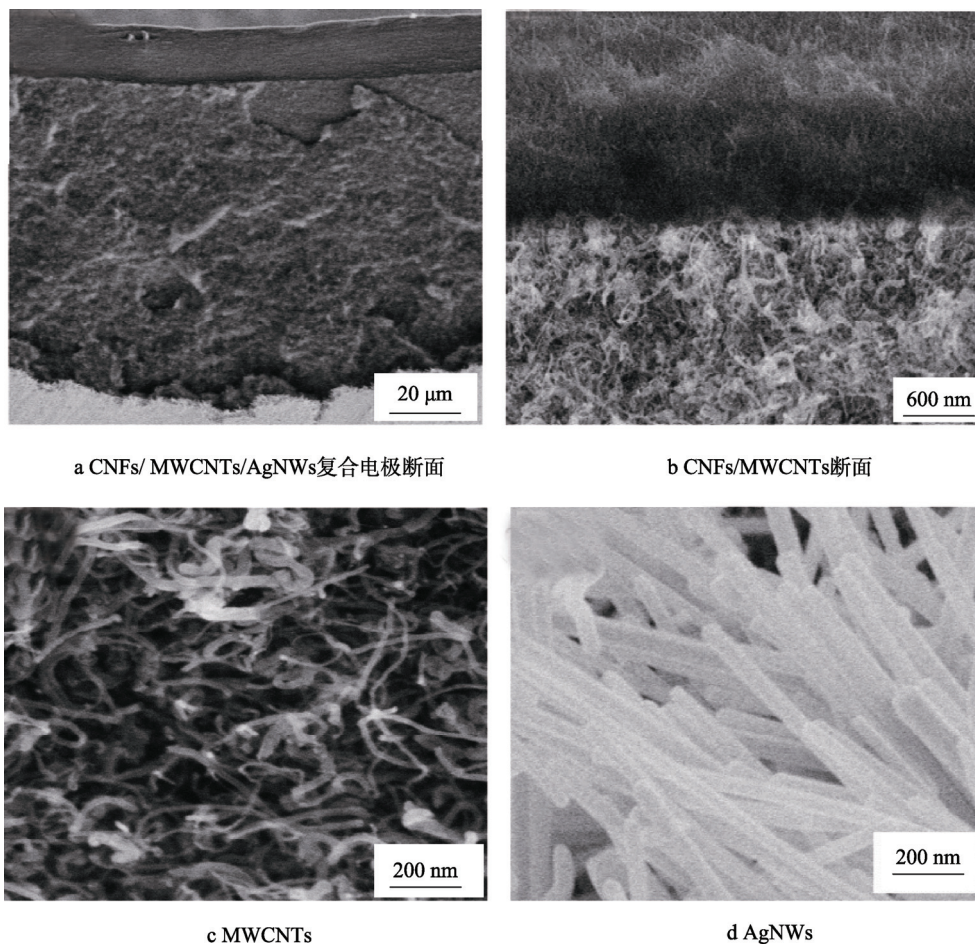


图2 电镜扫描图像
Fig.2 SEM image

性较好。薄膜电极表面 AgNWs 的电镜见图 2d, 直径为 70 nm 左右, 银线与银线之间相互搭接形成导电网络, 使复合膜具有良好的导电性。

2.2 主要特征峰

CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的红外光谱见图 3, 上方曲线是红外光源从电极基底发射得到的光谱, 下方曲线是红外光源从电极表面发射得到的光谱。观察图 3 中的曲线可以得出, 薄膜电极的基底 CNFs 的特征峰如下: 3329.15 cm^{-1} 处为 —OH 的伸缩振动, 2899.73 cm^{-1} 处为 —CH 的伸缩振动, 1428.97 cm^{-1} 处为 —CH_2 的弯曲振动, 1369.59 cm^{-1} 处为 O—H 的弯曲振动, 1022.09 cm^{-1} 处为 C—O—C 吡喃糖环的骨架振动以及 897.13 cm^{-1} 处为异头碳 (C1) 振动等^[8]。纳米银线和碳纳米管不含有有机官能团, 对红外的吸收很强^[20], 在红外光的照射下检测不到明显的峰^[1], 因此电极表面的红外光谱没有显著的特征峰。此外, 复合电极未检测到新的官能团, 三者之间属于物理结合。

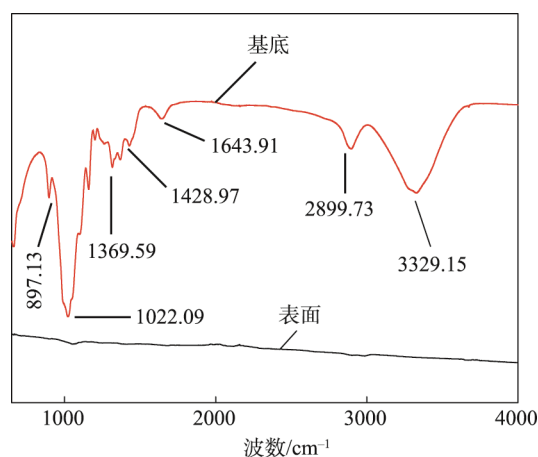


图 3 CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的红外光谱
Fig.3 FTIR spectra of CNFs/MWCNTs/AgNWs composite electrode.

2.3 X 射线衍射光谱分析

CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的 X 射线衍射光谱见图 4。 2θ 等于 15.6° 和 22.3° 处为 CNFs 的衍射峰, 分别对应于 CNFs 的 (110) 和 (200) 晶面, 是纤维素 I 型的典型结晶结构。 2θ 等于 26.1° 处为 MWCNTs 的衍射峰, 对应于层间间距衍射 (002) 晶型结构^[1, 8]。 2θ 等于 38.2° , 44.5° , 64.3° , 77.7° 处的 4 个衍射峰分别对应于银的面心立方相中的 (111), (200), (311), (222) 晶型, 沿 (111) 面的生长速度远大于其他晶面, 纳米银线为一维结构^[16]。电极内部各物质的晶体结构未受到影响, 三者属于物理结合, 与红外光谱测试结果一致。

2.4 电化学性能

CNFs/MWCNTs 复合电极的 CV 曲线和 G-CD 曲线

见图 5, CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的 CV 曲线和 G-CD 曲线见图 6。由图 5a 和图 6a 可知, 在相同扫描速率下, 加入纳米银线的复合电极比未加的复合电极的比电容明显高很多, 在扫描速率为 30 mV/s 的条件下, CNFs/MWCNTs 复合电极的比电容为 28.27 mF/cm^2 , CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的比电容为 77.95 mF/cm^2 ; 由图 5b 和图 6b 可知, 同电流密度下的 CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的充放电时间比 CNFs/MWCNTs 复合电极的充放电时间显著增长, 在电流密度为 0.1 mA/cm^2 的条件下, CNFs/MWCNTs 复合电极的比电容为 26.53 mF/cm^2 , CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的比电容为 72.64 mF/cm^2 。

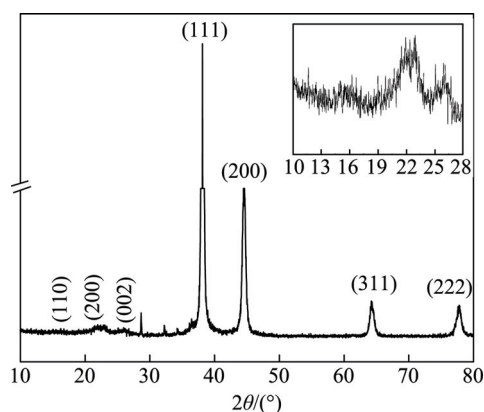


图 4 CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的 X 射线衍射光谱
Fig.4 XRD patterns of CNFs/MWCNTs/AgNWs composite electrode

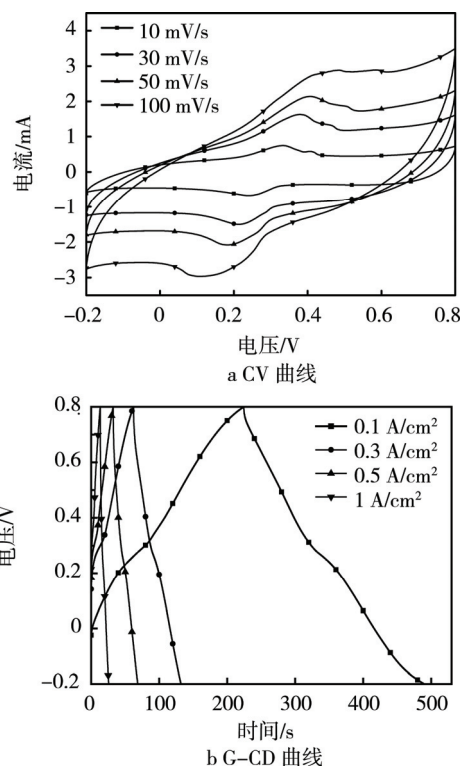


图 5 CNFs/MWCNTs 复合电极的 CV 曲线和 G-CD 曲线
Fig.5 CV and G-CD curves of the CNFs/MWCNTs composite electrode

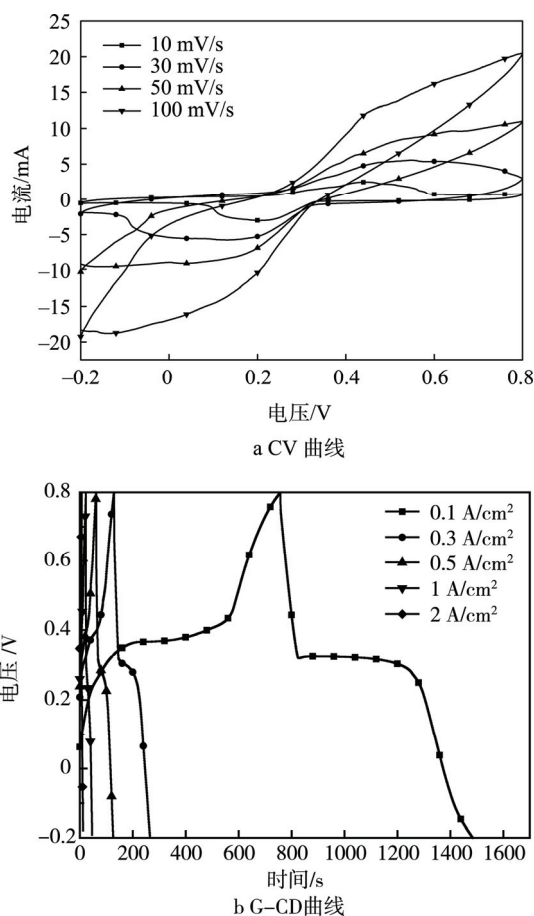


图6 CNFs/MWCNTs/AgNWs复合电极的CV曲线和G-CD曲线
Fig.6 CV and G-CD curves of the CNFs/MWCNTs/AgNWs composite electrode

CNFs/MWCNTs 复合电极和 CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的 EIS 曲线见图 7。利用 Zview 软件拟合, CNFs/MWCNTs 复合电极的内阻 R_s 为 7.74Ω , 电荷转移电阻 R_{ct} 很大, CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的 R_s 为 4.641Ω , R_{ct} 为 7.971Ω 。可知, CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的电化学性能优于 CNFs/MWCNTs 复合电极。

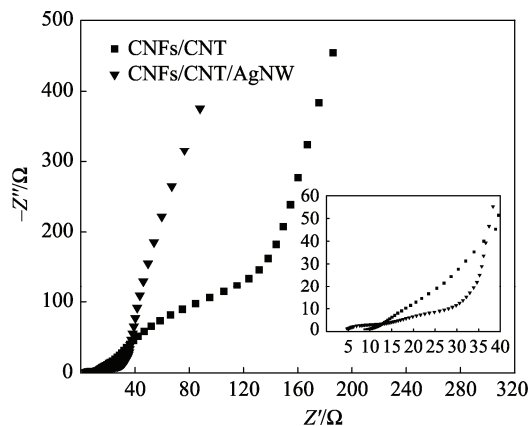


图7 CNFs/MWCNTs 复合电极和 CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的交流阻抗曲线

Fig.7 EIS curves of the CNFs/MWCNTs composite electrode and the CNFs/MWCNTs/AgNWs composite electrode

3 结语

采用化学机械法制备纳米纤维素, 将其作为基底材料, 通过层层自组装制备 CNFs/MWCNTs 复合电极和 CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极。采用场发射扫描电镜、傅里叶红外光谱仪、X 射线衍射仪测试表征 CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极的微观形貌、化学成分和晶型结构, 采用电化学工作站对两相复合电极和三相复合电极进行 CV 测试、G-CD 测试和 EIS 测试。结果表明, CNFs/MWCNTs/AgNWs 复合电极具有良好的支撑结构和电化学性质, 在扫描速率为 30 mV/s 时, 面积比电容达到 77.95 mF/cm^2 , 是良好的柔性超级电容器电极。

参考文献:

- [1] YANG C, CHEN C C, PAN Y Y, et al. Flexible Highly Specific Capacitance Aerogel Electrodes Based on Cellulose Nanofibers, Carbon Nanotubes and Polyaniline[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182: 264—271.
- [2] 谢小英, 张辰, 杨全红. 超级电容器电极材料研究进展[J]. *化学工业与工程*, 2014, 31(1): 63—71.
XIE Xiao-ying, ZHANG Chen, YANG Quan-hong. The Development of Electrode Materials for Supercapacitors[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2014, 31(1): 63—71.
- [3] CHOI K H, YOO J T, CHANG K L, et al. All-inkjet-printed, Solid-state Flexible Supercapacitors on Paper[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9: 2812—2821.
- [4] WANG Z, TAMMELA P, STROMME M, et al. Cellulose-based Supercapacitors: Material and Performance Considerations[J]. *Advanced Energy Materials*. 2017, 7(18): 30.
- [5] WANG F, LI D. Foldable and Free-standing 3D Network Electrodes Based on Cellulose Nanofibers, Carbon Nanotubes and Elongated TiO_2 Nanotubes[J]. *Materials Letters*, 2015, 158: 119—122.
- [6] 黄彪, 卢麒麟, 唐丽荣. 纳米纤维素的制备及应用研究进展[J]. *林业工程学报*, 2016, 1(5): 1—9.
HUANG Biao, LU Qi-lin, TANG Li-rong. Research Progress of Nanocellulose Manufacture and Application [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2016, 1(5): 1—9.
- [7] ZHANG Y, WANG F, ZHANG D, et al. New Type Multifunction Porous Aerogels for Supercapacitors and Absorbents Based on Cellulose Nanofibers and Graphene[J]. *Materials Letters*, 2017, 208: 73—76.
- [8] 钱少平. 竹纳米纤维素晶须增强聚乳酸复合材料界面结合及强化机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
QIAN Shao-ping. Toughen Mechanism and Interphase Interaction of Bamboo Cellulose Nanowisker Reinforced Poly (Lacti Acid) Composites[D]. Hangzhou:

- Zhejiang University, 2016.
- [9] YANG C, LI D G. Flexible and Foldable Supercapacitor Electrodes from the Porous 3D Network of Cellulose Nanofibers, Carbon Nanotubes and Polyaniline[J]. *Materials Letters*, 2015, 155: 78—81.
- [10] 宋晓瑜. 多壁碳纳米管的功能化及应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
SONG Xiao-yu. Functionalization and Application of Multi-walled Carbon Nanotubes[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [11] 周好. 基于碳纳米管薄膜的柔性超级电容器研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
ZHOU Yu. Highly Flexible Supercapacitors Based on Carbon Nanotube Films[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016.
- [12] AFZAL A, ABULAIWI F A, HABIB A, et al. Polypyrrole/Carbon Nanotube Supercapacitors: Technological Advances and Challenges[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 352: 174—186.
- [13] FU Q G, LI H J, LI K Z, et al. SiC Whisker-toughened MoSi₂-SiC-Si Coating to Protect Carbon/Carbon Composites against Oxidation[J]. *Carbon*, 2006, 44(9): 1866—1869.
- [14] 郭露, 徐长妍, 王希, 等. 磁性石墨烯的制备初探[J]. *包装工程*, 2017, 38(13): 32—35.
GUO Lu, XU Chang-yan, WANG Xi, et al. Preparation of Magnetic Graphene[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(13): 32—35.
- [15] 罗福生, 邵庆益, 周宝艳, 等. 硼磷掺杂小直径单壁碳纳米管的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学*, 2014, 31(1): 117—121.
- LUO Fu-sheng, SHAO Qing-yi, ZHOU Bao-yan, et al. First-principles Study on the Boron-phosphorus Doping Small Diameter Carbon Nanotubes[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2014, 31(1): 117—121.
- [16] 顾佳慧. 长纳米银线的制备及其涂覆成膜的性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
GU Jia-hui. Study on the Preparation and the Coater Film Performance of Long Silver Nanowires[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [17] PATIL D S, PAWAR S A, JIN H K, et al. Facile Preparation and Enhanced Capacitance of the Ag-PEDOT: PSS/Polyaniline Nanofiber Network for Supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 213: 680—690.
- [18] PATIL D S, PAWAR S A, HWANG J, et al. Silver Incorporated PEDOT: PSS for Enhanced Electrochemical Performance[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 42: 113—120.
- [19] ZHANG Z, WANG H Y, LI S Y, et al. Transparent and Flexible Cellulose Nanofibers/Silver Nanowires/Acrylic Resin Composite Electrode[J]. *Composites Part A*, 2015, 76: 309—315.
- [20] 汪洁生, 徐明婵, 李春, 等. 银/金刚石微粉复合材料对硝酸盐红外吸收特性的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017(9): 2737—2742.
WANG Jie-sheng, XU Ming-chen, LI Chun, et al. Influence of Infrared Adsorption Properties of Sodium Nitrate with Silver/Diamond Powder (Ag/DP) Composites[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017(9): 2737—2742.