

碳布/聚吡咯储能包装膜材料的制备及表征

江萍, 杨旖旎, 胡顶峰, 庞君武, 李大纲

(南京林业大学, 南京 210037)

摘要: **目的** 以甲壳素纳米纤维、多壁碳纳米管、碳布、吡咯为原料, 制备柔性超级电容器复合电极薄膜。**方法** 先利用化学氧化法提高碳布的表面粗糙度, 再通过真空抽滤在碳布表面附着甲壳素纳米纤维和多壁碳纳米管, 以增加碳布的负载空间, 最后通过原位聚合吡咯来增加复合薄膜的电容性能。同时制备氧化碳布/聚吡咯复合薄膜作为对照组。**结果** 制成的氧化碳布/甲壳素纳米纤维/多壁碳纳米管/聚吡咯复合薄膜在扫描速率为 5 mV/s 时, 质量比电容达到了 307 F/g, 是氧化碳布/聚吡咯质量比电容 (175 F/g) 的 1.75 倍; 在电流密度为 2 A/g 时, 经过 2000 次循环后电容保留率为 72.3%, 库仑效率为 73.8%。**结论** 制备的氧化碳布/甲壳素纳米纤维/多壁碳纳米管/聚吡咯薄膜具有较高的比电容和循环稳定性, 可以作为超级电容器电极材料应用于物联网行业的有源储能包装。

关键词: 碳布; 甲壳素纳米纤维; 多壁碳纳米管; 聚吡咯; 有源储能包装

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)07-0060-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.07.009

Fabrication and Characterization of Carbon Cloth/Polypyrrole Film for Energy Storage Packaging

JIANG Ping¹, YANG Yi-ni¹, HU Ding-feng¹, PANG Jun-wu¹, LI Da-gang¹

(1.Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The paper aims to prepare flexible electrode film for supercapacitor with untreated carbon cloth (UCC), chitin nanofibers (ChNFs), multi-wall carbon nanotube (MWCNTs) and pyrrole (Py) as raw materials. Firstly, the surface roughness of carbon cloth was improved through chemical oxidation. Then, ChNFs/MWCNTs were attached on the surface of OCC by vacuum-filtration process to increase the load space of the carbon cloth. Finally, the capacitive performance of the composite film was increased through in situ polypyrrole (PPy). Meanwhile, OCC and PPy composite films were prepared for comparison. The specific capacitance of OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy film reached 307 F/g, which was 1.75 times of the specific capacitance of OCC/PPy (175 F/g) at the scan rate of 5 mV/s. Moreover, OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy film had good cycling stability with the capacitance retention of 72.3% and coulombic efficiency of 73.8% after 2000 cycles at the current density of 2 A/g. This high-performance OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy film has high specific capacitance and cycling stability. It could be regarded as trackable package in Internet of Things.

KEY WORDS: carbon cloth; chitin nanofibers; multi-walled carbon nanotubes; polypyrrole; trackable packaging

随着物联网行业的发展, 射频识别 (RFID) 技术运用范围越来越广。与无源标签相比, 作为 RFID

收稿日期: 2018-12-13

基金项目: 国家自然科学基金 (31670555); 江苏省自然科学基金 (BK 20170925)

作者简介: 江萍 (1993—), 女, 南京林业大学硕士生, 主攻碳材料复合电极的制备与表征。

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。

电子标签的有源标签,其读写距离更远,存储数据容量更大。有源标签寿命的长短很大程度上取决于电池的性能^[1]。目前,有源标签的电池一般为锂电池。与锂电池相比,超级电容器^[2]拥有电容量大、功率密度高、充电时间短、使用寿命长等特点,可作为一种新型储能元件。超级电容器根据材料可分为碳材料、导电聚合物、过渡金属氧化物 3 大类^[3-4]。碳布作为碳材料的一种^[5-6],与传统的泡沫镍相比,不仅可用于制备基底材料和集流体,而且具有柔性可折叠的特性,可以作为标签贴在包装材料表面^[7]。商业碳布(UCC)由于比表面积较小、比电容及表面疏水性较低,因此限制了其应用,可通过水热法、电化学沉积法、高温热处理法^[8-10]等方法改善其表面性能。在所有的导电聚合物中,聚吡咯(PPy)拥有电容性高、热稳定性高、电活性高及易于合成等特点,因此可以增加材料的电容量,同时满足多次充放电的需求^[11-13]。采用聚吡咯与碳布制成的超级电容器电极材料不仅具有柔性自支撑的特点,而且具有很高的比电容^[14-16]。

为进一步提高复合电极的电容量,甲壳素纳米纤维(ChNFs)^[17]和多壁碳纳米管(MWCNTs)^[18]被引入。甲壳素不仅来源环保、易降解,而且具有良好的力学性能。由于 ChNFs 不具有导电性且纤维间易团聚,因此需引入 MWCNTs。MWCNTs 的加入一方面可提高 ChNFs 的分散性,另一方面形成的三维立体导电通路可为 PPy 的聚合提供更多空间。

文中拟以预处理过的氧化碳布(OCC)为基底,再通过真空抽滤的方法在其表面复合 ChNFs 和 MWCNTs,最后通过原位聚合法聚合 PPy,所得的 OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 薄膜可以作为 RFID 有源标签的电池材料。

1 实验

1.1 材料和设备

主要材料有商业碳布,上海市格式新能源技术有限公司;甲壳素(纯度为 90%,乙酰度为 96%),碳纳米管(外直径为 20~30 nm,长度为 10~30 μm ,纯度大于 95%),中国科学院成都有机所公司;吡咯,十二烷基苯磺酸钠(SDBS),上海科丰实业有限公司;无水三氯化铁、高锰酸钾、无水乙醇、浓硝酸、浓硫酸、过氧化氢、浓盐酸,南京化学试剂股份有限公司,以上所有试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

主要仪器有磁力搅拌器(DF-101S 型),金坛市医疗仪器厂;超声波信号发生器(XO-1200 型),南京龙欧生物科技有限公司;研磨机(MKCA6-2 型),日本;抽滤机, (CIENCETOOL 型), 日本;水浴锅(101-0A 型),南京先欧仪器制造有限公司;真空冷冻干燥机(Xianou-12D 型),南京先欧仪器制造有限

公司。

1.2 实验过程

1.2.1 碳布预处理

用化学氧化法^[9]预处理碳布,首先将碳布剪成直径为 38 mm 的圆,放入浓度为 5 mol/L 的盐酸中浸泡 15 min。随后水洗至中性,在经乙醇浸泡,自然干燥。然后在 65 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下,将碳布放入 30 mL 浓硫酸和 10 mL 浓硝酸的混合溶液中搅拌 30 min。接着将水浴温度降至 35 $^{\circ}\text{C}$,在溶液中缓慢加入 3 g 高锰酸钾搅拌 2 h,加入 100 mL 去离子水搅拌 1 h。最后逐滴加入质量分数为 30% 的过氧化氢至没有气泡产生,溶液变成无色。取出碳布,水洗至中性,得到氧化碳布(OCC)。

1.2.2 OCC/PPy 薄膜的制备

用原位聚合法^[12]制备 OCC/PPy 复合薄膜。将 OCC 浸入 5 mmol 的吡咯溶液中浸泡 2 h。配置 2.5 mmol 的三氯化铁溶液放入滴定管中。在冰浴的条件下,逐滴加入,保证聚合反应尽量均匀。滴定结束后继续冰浴 4 h。取出薄膜浸入 0.3 mol/L 的盐酸中浸泡 30 min,随后水洗至中性,用乙醇脱水。最后,放入冷冻干燥机中冻干,即可获得 OCC/PPy 复合薄膜。

1.2.3 OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 复合薄膜的制备

先取 25 mg 的 ChNFs(质量分数为 0.64%),对其进行加水超声处理 30 min。再取 25 mg 的 MWCNTs 和 100 mg 的 SDBS(分散剂),也对其进行加水超声处理 30 min。最后将 ChNFs 和 MWCNTs 溶液混合并进行超声处理 60 min。以 OCC 为底,在其表面真空抽滤 ChNFs/MWCNTs,制成 OCC/ChNFs/MWCNTs 薄膜,浸入乙醇脱水。随后用原位聚合法在其表面聚合 PPy,即可制得 OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 薄膜。制备流程见图 1。

1.3 结构表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S4800F 型,日本 JEOL 公司)观察材料的微观形貌,电压为 5.0 kV。材料的晶型结构通过 X 射线衍射仪(XRD, D5005 型,德国 Munich 公司)测试,射线源为 Cu-K α ,管流为 30 mA,电压为 40 kV,扫描范围是 5 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$,扫描速度为 5 ($^{\circ}$)/min。利用拉曼光谱仪(Raman, DXR 型,美国 Thermo Scientific 公司)测试材料的分子结构,激发波长为 532 nm,测试范围是 500~3500 cm^{-1} 。

采用电化学工作站(CHI660E AE4301 型,上海辰华仪器有限公司)测试材料的电化学性能。将材料剪成尺寸为 1 cm $\times$ 2.5 cm 的长方形,作为工作电极。铂电极作为对比电极,饱和甘汞电极作为参比电极,1 mol/L 的硫酸作为电解液。循环伏安测试(CV)的电压窗口为-0.2~0.8 V,扫描速率为 5~200 mV/s;恒

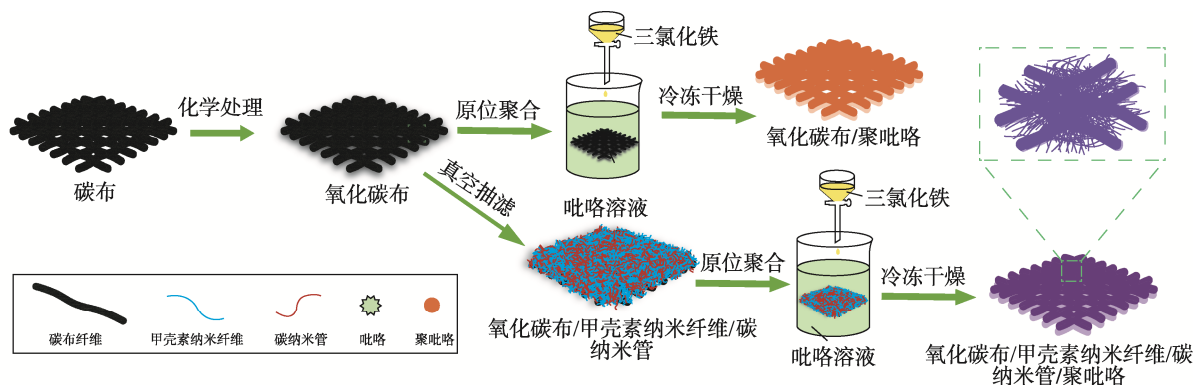


图1 OCC/PPy 和 OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 复合薄膜的制备流程

Fig.1 Schematic process for preparation of OCC/PPy and OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy composite films

电流充放电测试 (GCD) 电压窗口为 $-0.2 \sim 0.8$ V, 电流密度为 $0.1 \sim 2$ A/g; 交流阻抗测试 (EIS) 的频率范围为 $0.01 \sim 100$ kHz。

2 结果与讨论

2.1 场发射扫描电子显微镜分析

UCC、OCC 的微观形貌分别见图 2a—b。由图 2a—b 可知, 碳布是由纵横交错的碳纤维编织而成, 且交错点存在孔洞; UCC 表面光滑且附着杂质。经过化学处理后的 OCC 表面杂质减少且刻蚀严重, 这不仅增加了单根纤维的比表面积, 而且增强了其与其他材料的结合力。OCC/PPy 的 SEM 图见图 2c, 其中圆球状结构就是 PPy, 其通过原位聚合附着在 OCC 的表面, OCC 本身的孔洞结构使得 PPy 附着不均匀。此外, 由于 OCC 表面的空间有限, PPy 易形成团聚

结构, 这种结构导致 PPy 易于脱落。ChNFs/MWCNTs 形成的三维立体网状结构见图 2d。由于 MWCNTs 具有导电性, 因此在 SEM 图中较亮。从图 2e 中看出, ChNFs 和 MWCNTs 相互交织, 分散性良好, 形成了导电通路。将 ChNFs/MWCNTs 抽滤在 OCC 表面, 不仅填补了 OCC 的孔洞结构, 在 OCC 表面形成了完整的导电通路, 为电子传输提供了更多通道, 而且为 PPy 的附着提供了更多空间。除此以外, 纵横交错的三维立体结构使 PPy 均匀附着且不易团聚, 从而减少 PPy 的脱落。

2.2 X 射线衍射分析

不同材料的 XRD 图谱见图 3。由图 3 可知, PPy 没有明显的衍射峰, 这是因为 PPy 是无定型结构。ChNFs 在 9.1° 和 19.1° 处有明显的特征峰, 分别对应甲壳素的 (020) 和 (110) 晶面。MWCNTs 在 26.3°

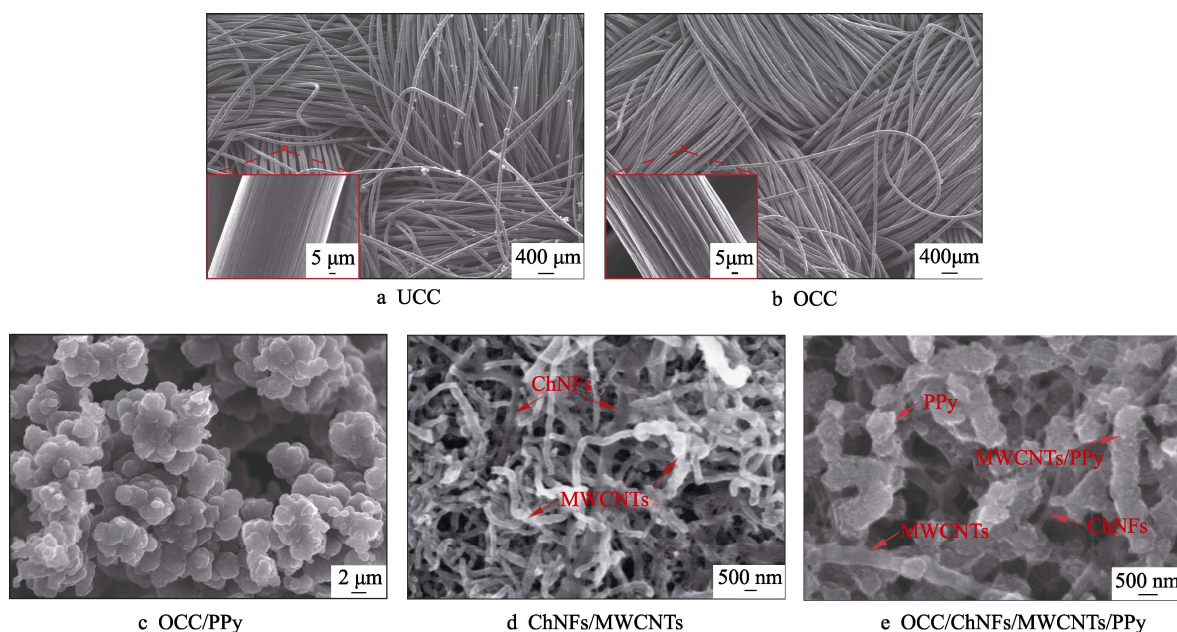


图2 不同材料的扫描电子显微镜照片
Fig.2 SEM images of different films

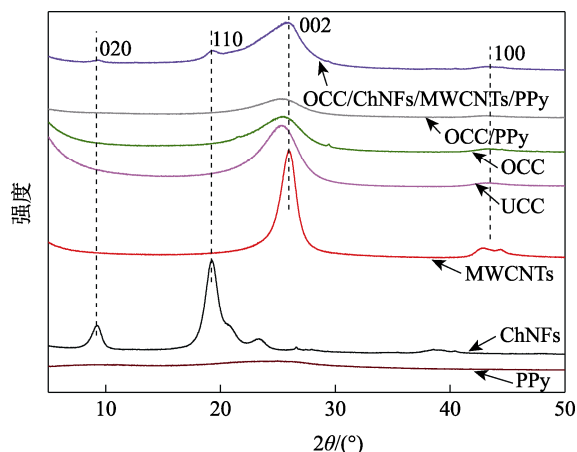


图 3 不同材料的 XRD 图谱
Fig.3 XRD spectra of different films

和 42.7° 处的 2 个特征峰, 分别代表碳纳米管的层间间距衍射峰, 对应 (002) 和 (100) 晶面。通过对比 UCC, OCC 和 OCC/PPy 的图谱, 3 者均存在 α (002) 晶面, 但峰宽逐渐变宽, 峰强逐渐降低。这说明与 UCC 相比, OCC 经过处理后表面变的更加粗糙, 无定形碳含量增加。与其他 2 种材料相比, OCC/PPy 的表面被 PPy 覆盖, 因此晶型结构较为不明显。从 OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 的图谱看出, 其存在 4 个特征峰, 分别对应 (020), (110), (002), (100) 晶面, 说明实验过程中没有改变或破坏材料的晶型结构。此外, 衍射峰的强度大大降低, 说明材料间存在很强的协同效应, 具备了充当超级电容器电极的条件。

2.3 拉曼分析

不同材料的拉曼图谱见图 4。ChNFs 的图谱在 2940 cm^{-1} 附近有一个 C—H 键特征峰, 代表甲壳素纤维间的氢键作用力。在四元复合材料中此峰几乎消失, 说明 MWCNTs 的加入破坏了 ChNFs 的氢键, 防止了 ChNFs 的团聚。碳纳米管的 3 个明显的特征峰位于 1340 , 1570 , 2670 cm^{-1} 处, 分别代表碳材料的 D 带、G 带和 G' 带。D 带由碳材料中的无序和有缺陷的碳引起; G 带由 C—C 键面内伸缩振动引起; G' 带是由 D 带的二次谐振引起。D 带与 G 带的强度比用 R 表示, 强度比代表样品的有序程度。UCC 和 OCC 的 R 值分别为 0.97 和 1.15, 无序化程度提高是因为化学处理后的碳布表面变粗糙。OCC/PPy ($R=0.82$) 与 OCC 相比, 有序性更高, 且两峰间无明显峰谷, 说明 PPy 包裹在 OCC 的外面。MWCNTs 和 OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 的 R 值分别为 0.83 和 0.74。在所有材料中, OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 的有序性最好, 说明 ChNFs/MWCNTs 的加入增强了材料相互作用力, 减少了 PPy 的剥落, 提高了材料的电化学稳定性。

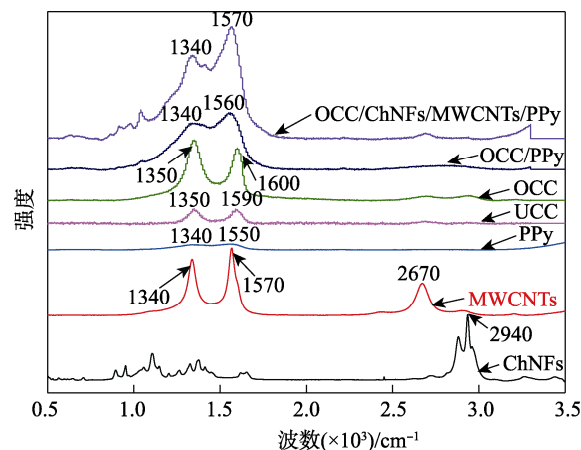


图 4 不同材料的拉曼图谱
Fig.4 Raman spectra of different films

2.4 电化学性能分析

OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 在不同扫描速率下的 CV 图见图 5a。图中的曲线近似为矩形, 且没有明显的氧化还原峰, 说明电极材料有良好的电容性及可逆性。随着扫描速度的提高 (5, 10, 20, 30, 50, 100, 200 mV/s), 材料的质量比电容呈现下降的趋势 (307, 264, 212, 176, 140, 93, 58 F/g), 这是因为没有足够的氧化还原时间。OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 在不同电流密度下的 GCD 曲线见图 5b, 曲线呈近似的三角形, 电压与充放电时间呈现近似的线性关系。开始放电时较小的电压降代表的是材料的内阻。随着电流密度的下降, 材料的充放电时间延长, 即反应更充分。不同材料在 5 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线见图 5c。UCC, OCC, OCC/PPy, OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 的质量比电容分别为 1.05, 73, 176, 307 F/g。OCC 的质量比电容大幅提高, 说明氧化刻蚀后减少表面杂质且提高比表面积, 增加电极材料与电解液的接触面积, 有助于电极对于电解质的吸附, 使得电容存储量提高。加入 PPy 后可以提高材料的质量比电容是由于 PPy 良好的电容特性。同时 ChNFs/MWCNTs 的加入提供更多的电子传输通道并使更多 PPy 均匀附着。不同材料在 0.1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线见图 5d。充放电时间由短到长分别为 UCC, OCC, OCC/PPy, OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy, 对应质量比电容分别为 6.8, 137.7, 221.5, 373.5 F/g。不同材料的 EIS 图谱见图 5e, UCC 的 EIS 图谱全貌见图 5e 中的小图。按照曲线的特点可以分为高频区和低频区。高频区半圆曲线的半径越小, 说明材料的内阻越小。低频区是一段与虚轴平行的直线, 斜率越大, 说明材料的电容性能越好。综上可知, OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 薄膜的内阻最小, 电容量最大。图 5f 是 OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 薄膜的在 2 A/g 的电流密度下充放电 2000 次的循环图。2000 次循环后, OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 的电容保留率为 72.3%, 库仑效率

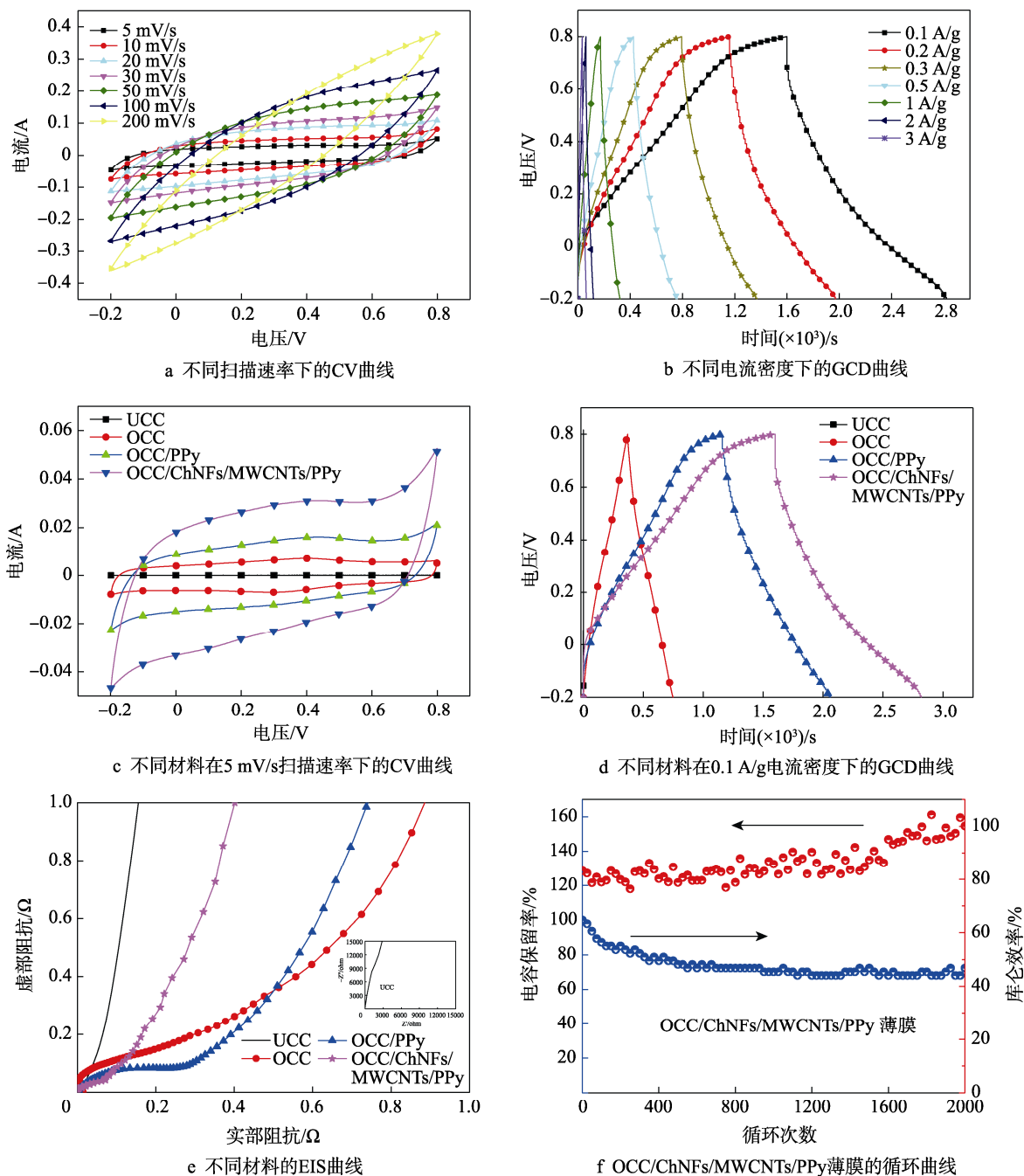


图5 不同材料的电化学图谱
Fig.5 Electrochemical spectra of different films

为 73.8%，说明材料具有良好的循环稳定性，可以满足超级电容器多次充放电的需求。

3 结语

在氧化碳布表面抽滤甲壳素纳米纤维和碳纳米管，不仅增加了碳布负载聚吡咯的空间，而且形成的三维立体网状结构使得聚吡咯不易脱落。OCC/ChNFs/MWCNTs/PPy 柔性电极薄膜具有较高的质量比电容、较长的循环使用寿命，可以作为物联网有源射频识别智能包装的电极材料。

参考文献：

- [1] 邓睿. 基于 RFID 技术的研究及应用现状[J]. 技术与教育, 2016, 30(4): 24—27.
DENG Rui. Studies and Application Status Based on RFID Technology[J]. Technique & Education, 2016, 30(4): 24—27.
- [2] LIANG X, LONG G H, FU C W, et al. High Performance All-solid-state Flexible Supercapacitor for Wearable Storage Device Application[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 345: 186—195.

- [3] SONG Y, LIU T Y, QIAN F, et al. Three-dimensional Carbon Architectures for Electrochemical Capacitors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 509: 529—545.
- [4] WANG G M, WANG H Y, LU X H, et al. Solid-state Supercapacitor Based on Activated Carbon Cloths Exhibits Excellent Rate Capability[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(17): 2676—2682.
- [5] KOSTOGLU N, KOCZWARA C, PREHAL C, et al. Nanoporous Activated Carbon Cloth as a Versatile Material for Hydrogen Adsorption, Selective Gas Separation and Electrochemical Energy Storage[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 49—64.
- [6] 蔡满园, 孙晓刚, 聂艳艳, 等. 基于纸纤维/晶须状碳纳米管/活性炭三元无金属集流体复合纸电极的柔性超级电容器[J]. *材料导报 B: 研究篇*, 2017, 31(8): 6—15.
CAI Man-yuan, SUN Xiao-gang, NIE Yan-yan, et al. Flexible Supercapacitor Based on a Paper Fibers/Whisker-like Carbon Nanotubes/Activated Carbon Ternary Composite Paper Electrode with Metal-free Current Collector[J]. *Material Review B: (Research)*, 2017, 31(8): 6—15
- [7] JOST K, STENGER D, PEREZ C R, et al. Knitted and Screen Printed Carbon-fiber Supercapacitors for Applications in Wearable Electronics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013(6): 2698—2705.
- [8] WANG S Y, PEI B, ZHAO X S, et al. Highly Porous Graphene on Carbon Cloth as Advanced Electrodes for Flexible All-solid-state Supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(4): 530—536.
- [9] MILCZAREK G, CISZEWSKI A, STEPANIAK I. Oxygen-doped Activated Carbon Fiber Cloth as Electrode Material for Electrochemical Capacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(18): 7882—7885.
- [10] LEE J S, SHIN D H, JANG J. Polypyrrole-coated Manganese Dioxide with Multiscale Architectures for Ultrahigh Capacity Energy Storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 10(8): 3030—3039.
- [11] 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): 1—11.
- [12] 朱航悦, 赵亚萍, 陈琛, 等. 原位界面聚合法制备聚吡咯/棉织物导电复合材料[J]. *表面技术*, 2015, 44(2): 73—77.
ZHU Hang-yue, ZHAO Ya-ping, CHEN Chen, et al. Preparation of Polypyrrole/Cotton Flexible Conductive Composite Materials by an In-situ Interfacial Polymerization Method[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(2): 73—77.
- [13] LI Y, CHEN C. Polyaniline/Carbon Nanotubes-decorated Activated Carbon Fiber Felt as High-performance, Free-standing and Flexible Supercapacitor Electrodes[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(20): 12348—12357.
- [14] YESI Y, SHOWN I, GANGULY A, et al. Directly-grown Hierarchical Carbon Nanotube@Polypyrrole Core-shell Hybrid for High-performance Flexible Supercapacitors[J]. *ChemSusChem*, 2016(9): 370—378.
- [15] FENG D Y, SONG Y, HUANG Z H, et al. Rate Capability Improvement of Polypyrrole via Integration with Functionalized Commercial Carbon Cloth for Pseudocapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 788—797.
- [16] 杨波, 金直航, 赵亚萍, 等. 自支撑柔性氮掺杂碳织物电极的制备与性能研究[J]. *电化学*, 2018, 24(4): 359—366.
YANG Bo, JIN Zhi-hang, ZHAO Ya-ping, et al. Preparations and Characterizations of Self-supporting Flexible Nitrogen-doped Carbon Fabric Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018, 24(4): 359—366.
- [17] WANG Z H, TAMMELA P, STRÖMME M, et al. Cellulose-based Supercapacitors: Material and Performance Considerations[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1—22.
- [18] 潘媛媛, 杨旖旎, 滕佑超, 等. 纳米纤维素/碳纳米管/纳米银线柔性电极的制备[J]. *包装工程*, 2018, 39(7): 80—85.
PAN Yuan-yuan, YANG Yi-ni, TENG You-chao, et al. Preparation of Flexible Cellulose Nanofibers/Carbon Nanotubes/Silver Nanowires Composite Electrode[J]. *Packaging Engineering*, 2018, 39(7): 80—85.