

基于镍尖锥阵列的柔性超薄超级电容器

苏滋津 杨 诚

(清华大学深圳研究生院能源与环境学部 深圳 518055)

摘要 本研究采用电化学沉积的方法在金属钛板上制备出镍尖锥的规则阵列,然后将二氧化锰直接沉积到镍尖锥阵列上。这种沉积有二氧化锰的镍尖锥能够直接从基板上剥落下来形成自支撑的、柔性、超薄电极片。结果显示该电极的最高比电容达到 325 F/g,并且具有出色的倍率性能。用这种电极组装成的柔性超薄超级电容器呈现出良好的电化学性能,有望在可穿戴消费电子领域得到应用。

关键词 二氧化锰; 镍尖锥; 柔性; 超薄
中图分类号 TM 53 **文献标志码** A

The Fabrication of Flexible and Ultrathin Supercapacitor Based on the Ni Nanocone Arrays

SU Zijin YANG Cheng

(Division of Energy and Environment, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract MnO_2 was deposited on Ni nanocone arrays through electrochemical deposition process, to enhance the electrochemical performance. The as-prepared MnO_2/Ni nanocone electrode can be peeled off from the substrate and used as freestanding, flexible, and ultrathin supercapacitor electrode. Its specific capacitance is as high as 325 F/g. The electrode also shows excellent rate performance. The flexible and ultrathin asymmetric supercapacitor based on the MnO_2/Ni nanocone electrode demonstrates good electrochemical performance. The device possesses promising applications in the field of energy storage.

Keywords MnO_2 ; Ni nanocone; flexible; ultrathin

1 引言

作为国民经济和社会发展的战略性产业,集成技术产业正在飞速的发展。整体的趋势是朝着小型化、高集成度的方向发展。而随着柔性超薄的可穿戴消费电子产品的兴起,这类消费电子产

品需要将集成到一起的储能器件做得更薄并且具有一定的柔性。材料科学和工程领域的工作者在不断地寻找和设计新型的储能材料来满足这种轻、薄、柔性和环境友好的需求。目前研究比较热门的两类储能器件:一类是锂离子电池,另一类是超级电容器。

收稿日期: 2014-07-23

基金项目: 深圳市引进海外高层次人才“孔雀计划”(KQCX20120814155245647); 深圳市科技创新委员会基础研究计划(JCYJ20130402145002411)

作者简介: 苏滋津, 硕士研究生, 研究方向为小型储能器件; 杨诚(通讯作者), 副研究员, 研究方向为绿色电子封装和小型储能器件, E-mail: yang.cheng@sz.tsinghua.edu.cn.

锂离子电池的特点在于能量密度高、产品的自放电低。但是由于电池在充放电过程中发生了明显的化学反应导致其容量不断地衰减,一般而言锂离子电池的寿命在 1000 次左右。而且其充满电所需的时间长达几个小时,不适用于需要快速充电功能的可穿戴消费电子。另一方面,勉强提高锂离子电池的充电倍率,将带来电池安全性能的问题。然而对于可穿戴的产品,安全性能是第一考虑要素。与锂离子电池相比,超级电容器具有以下突出的特点:如高功率密度(比电池高 1~2 个数量级),超长的循环寿命(可达上百万次),快速充电(能在几分钟或几秒钟内完成整个充电过程)以及高的稳定性^[1]。这些特点使得超级电容器在可穿戴领域得到了广泛的关注和研究。但是超级电容器的缺点在于能量密度低,因此提高超级电容器的能量密度是解决这一问题的关键。而提高能量密度的一个方法就是提高电极材料的比电容。

目前超级电容器的电极材料主要有三类,包括碳材料^[2,3],导电高分子^[4,5]和过渡金属氧化物(RuO_2 ^[6,7]、 MnO_2 ^[8,9]和 NiO ^[10,11]等)。在众多金属氧化物当中, MnO_2 由于具有高的比电容(1370 F/g)、成本低廉和环境友好的特点,受到了广泛的关注^[12]。但由于二氧化锰与大部分金属氧化物一样存在导电性差的问题($10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$),这严重限制了其作为超级电容器活性材料的进一步应用。因此提高二氧化锰的活性物质的利用率是解决这一问题的关键。目前绝大多数的方法集中在将二氧化锰与导电材料进行复合,如石墨烯^[12,13]、 PANI ^[14]和 PEDOT ^[15]等。此外提高二氧化锰活性物质利用率的另一种方法是将二氧化锰沉积到高比表面、高导电性的规则阵列上。由于二氧化锰导电性差主要是在电极的厚度较大的时候体现,因此将二氧化锰沉积到高比表面积是集流体上能够有效地降低相同载量下二氧化锰的厚度,而且这种高度规则的阵列有助于电解液中离

子的充分扩散,对于提高二氧化锰的电化学性能具有很大的帮助。

有关将二氧化锰沉积到导电阵列上的工作近期已有报道。比如将二氧化锰沉积到碳纳米管、碳纤维、碳条等材料的表面^[16-18]。由于这些一维的材料具有很高的比表面积,因而能大大提高二氧化锰和电解液接触的有效面积,但是这些材料很容易坍塌,导致沉积到表面的二氧化锰在封装过程中有效比表面积大幅下降。因此实际应用中并没有有效地发挥出这种层次结构的优势。

在本文中,我们采用了一种简单高效的方法,用一步沉积的方法在金属钛板上制备出镍尖锥的规则阵列,然后将二氧化锰直接沉积到镍尖锥阵列上。镍尖锥阵列的制备方法已经很成熟^[19],此前有人将硅负极材料直接沉积到镍尖锥阵列上作为锂电池的负极^[20],镍尖锥在超级电容器上的应用也有不错的效果^[21]。本实验中发现这种沉积有二氧化锰的镍尖锥阵列能够从金属基板上直接剥落下来,作为超薄柔性的电极材料(比容量达到 325 F/g)。将这种材料作为正极,活性炭作为负极,所组装的超级电容器具有柔性、超薄和高电化学性能的特点,这对于超级电容器应用在可穿戴消费电子领域具有重要的意义。

2 实验部分

2.1 电极材料的制备

镍尖锥阵列的制备过程是首先将经过超声清洗的钛板作为阴极,镍片作为阳极,在配置好的电解液中通以 2 A/dm^2 的电流进行沉积 8~10 min。电解液的构成参考 Hang 等^[19]的工作。然后将沉积有镍尖锥的金属钛板作为阳极,铂片作为阴极在 0.1 M 的乙酸锰溶液中通以 5.0 V 的直流电进行二氧化锰的阳极沉积。根据所需要的沉积量调控沉积时间得到沉积有二氧化锰的镍尖锥阵列。沉积结束后取出电极,用去离子水进行冲洗,在

室温下进行晾干。

2.2 材料的表征和电化学测试

材料的形貌通过扫描电镜 (FE-SEM, HITACH S4800, Japan) 和透射电镜 (TEM, FEI G2 spirit) 进行表征。电化学性能在电化学工作站 (VMP3, Bio-Logic, France) 上进行表征。晶相采用的 XRD 测试仪型号为 BrukerDS RINT2000/PC。

2.3 非对称电容器的制备

非对称超级电容器采用的是 Na_2SO_4 水系电解液。对电极材料使用的是活性炭材料。两个电极之间夹一层纤维素隔膜 (NKK TF44)。超级电容器的封装采用透明的 PET 膜。

2.4 比电容计算

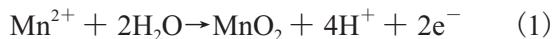
循环伏安计算比电容的公式如下

$$C = \frac{1}{m \cdot v \cdot \Delta V} \int i(V) dV$$

其中, C 为比电容 (F/g); m 为极片上的材料的质量 (g), 根据具体情况, m 可以为活性物质的质量也可以为包括粘结剂、导电剂的总质量; v 为扫描速度 (mV/s); ΔV 为扫描的电位窗口大小; $i(V)$ 为某一电压下的电流值。

3 实验结果和讨论

实验中电极制备采用的沉积方法包括两种技术: 一种是镍尖锥的阴极沉积, 另一种是二氧化锰的阳极沉积。阳极沉积如下方程式所示, 二价的锰离子在通电的情况下变成四价的二氧化锰:

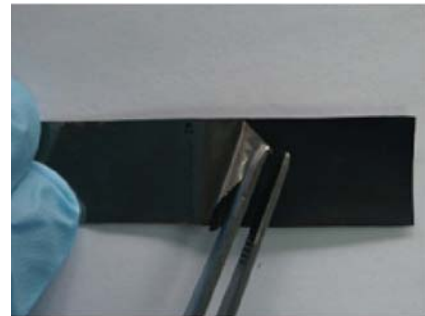


金属钛片经过镍尖锥和二氧化锰的沉积后表面呈现的是暗灰色, 如图 1(a) 所示。沉积二氧化锰和镍尖锥的钛片和未沉积的钛片颜色有明显的区别。我们首次报道这种沉积有二氧化锰的镍尖锥阵列能够直接从金属基板上剥落下来, 形成自支撑的柔性、超薄 (5 μm) 超级电容器电极片, 如

图 1(b) 所示。这种超薄的电极片具有很好的机械性能, 能够承受一定程度的撕裂力, 并且具有很出色的拉伸性能。为了证明沉积到钛片上的尖锥是镍, 将沉积完的钛片进行 XRD 测试, 结果如图 2 所示。图谱中三个峰的位置和强度对比与镍的图谱峰一致, 证明了所得到的尖锥结构为镍尖锥。



(a) 未处理的钛片和沉积完 MnO_2 /镍尖锥的钛片对比图



(b) MnO_2 /镍尖锥电极片从钛金属基板上剥落下来的示意图

图 1 MnO_2 /镍尖锥沉积在 Ti 金属基板上

Fig. 1. MnO_2 /Ni cones deposited on Ti plates

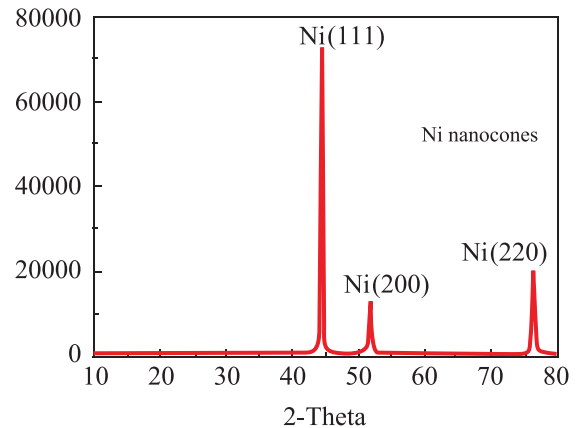
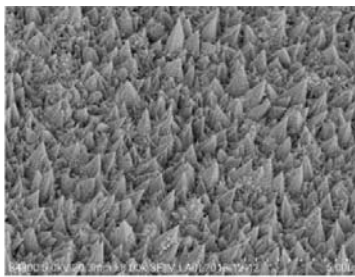
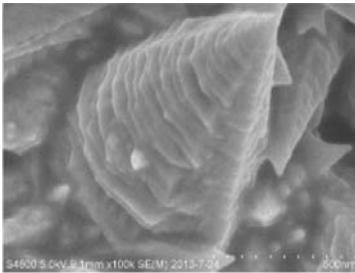


图 2 镍尖锥阵列的 XRD 谱图

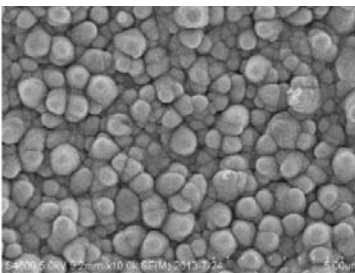
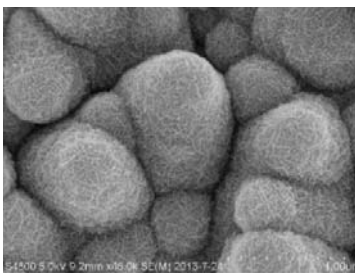
Fig. 2. XRD of Ni cone arrays



(a) 镍尖锥阵列的 SEM 图

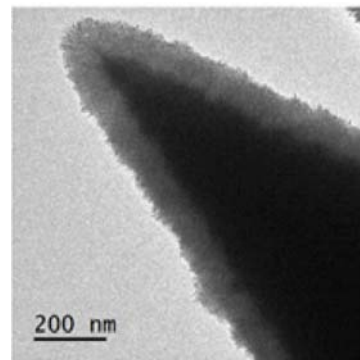
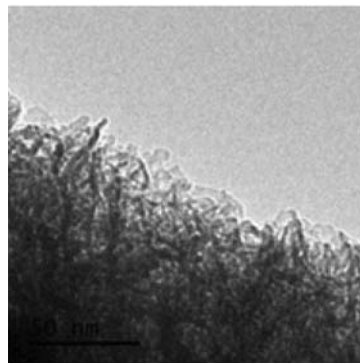


(b) 高放大倍数下的镍尖锥 SEM 图

(c) MnO₂/镍尖锥电极的 SEM 图(d) 放大倍数下的 MnO₂/镍尖锥电极的 SEM 图图 3 镍尖锥阵列和 MnO₂/镍尖锥电极的 SEM 图Fig. 3. SEM images of Ni cone arrays and MnO₂/Ni cones

镍尖锥阵列的微观形貌可以很清楚地从图 3(a)和(b)中看到。这种尖锥结构垂直于基板的方向生长,而且具有良好的阵列。镍尖锥的表面具有粗糙的结构,这主要是由于镍尖锥晶体螺旋生长的原因^[22]。这种粗糙的表面具有两个重要的作用:一个是提供比较大的比表面,这对于提

高极片单位面积的载量具有重要的影响;另一个作用是这种粗糙的表面有助于提高二氧化锰和镍尖锥之间的粘结力,保证电极材料具有良好的粘结性能。图 3(c)和(d)为沉积了二氧化锰的镍尖锥 SEM 图。可以看到这种三维层次结构具有良好的空隙,这对于电解液的传输和扩散具有重要的影响,能够保证电容具有良好的倍率性能。而且可以看出二氧化锰很均匀地沉积到了镍尖锥的表面。

(a) MnO₂/镍尖锥的 TEM 图(b) MnO₂ 高放大倍率下的 TEM 图图 4 MnO₂/镍尖锥和 MnO₂ 的 TEM 图Fig. 4. TEM images of MnO₂/Ni cones and MnO₂

为了进一步分析这种电极的微观形貌,将其进行透射电镜测试。图 4(a)为沉积完二氧化锰的镍尖锥 TEM 图,明显可以看出二氧化锰非常均匀地分布在了镍尖锥的外表面,从图中可以明显看出二者的分界线。可以通过提高二氧化锰的沉积时间来提高沉积在镍尖锥表面的量。图 4(b)为镍尖锥表面二氧化锰的微观形貌,可以看到二氧化锰之间比较疏松,有些微小的空隙,这对于电

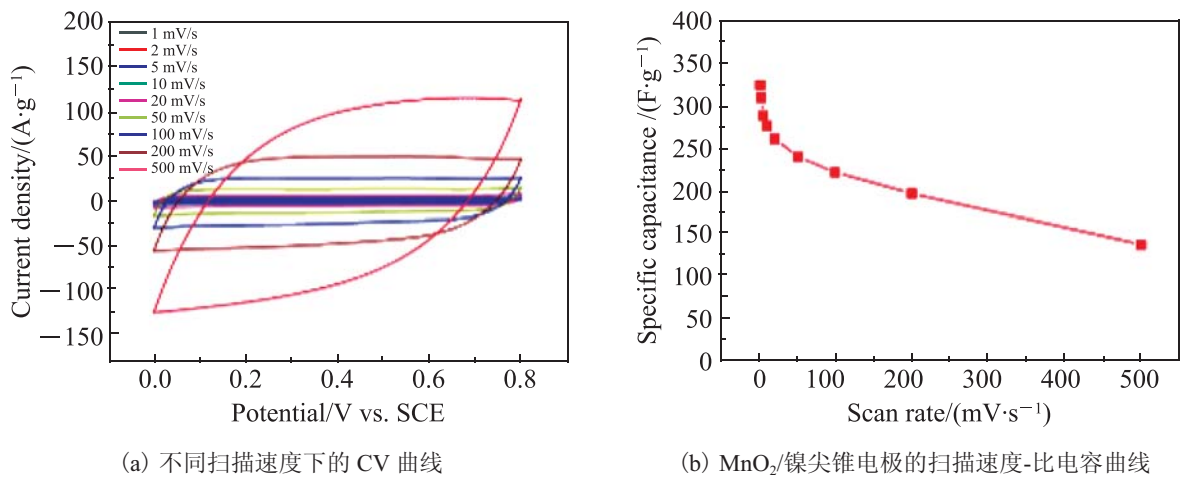
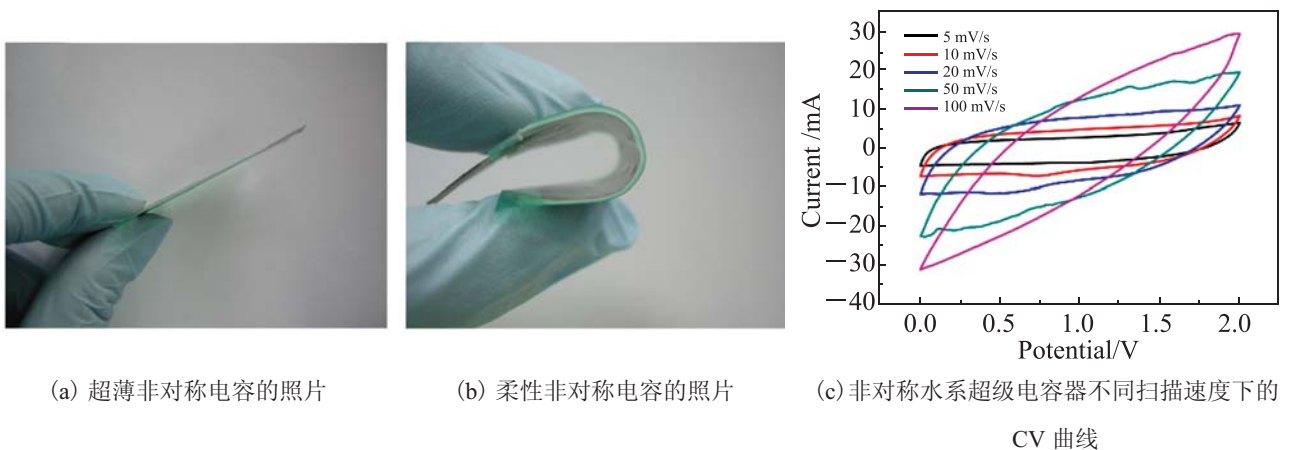
图 5 MnO_2 /镍尖锥电极的电化学性能Fig. 5. Electrochemical performance of MnO_2/Ni cones

图 6 超薄柔性非对称电容的照片和 CV 曲线

Fig. 6. Photographs of ultrathin, flexible and asymmetric supercapacitors and the CV curves

溶液的浸入是有益的。

为了表征这种电极材料的电化学性能, 将其进行三电极电化学测试。所采用的电解液为 0.5 M 的硫酸钠, 对电极为铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极。对这种电极在不同扫描速度下进行扫描所得到的循环曲线如图 5(a) 所示, 在不同的扫描速度下电极的循环伏安曲线呈现为矩形, 即便是在 500 mV/s 的情况下仍然保持较好的矩形, 这说明了这种电极具有非常出色的倍率性能。图 5(b) 为不同扫描速度下对应的比电容曲线。结果显示, 随着扫描速度的提高, 比电容下降。这主

要是因为随着扫描速度的提高, 电解液来不及和全部活性材料发生反应, 从而影响活性材料的利用率。但其最高比电容可达到 325 F/g, 这比普通的二氧化锰有了一定程度的提高, 说明这种三维层次结构的二氧化锰电极具有更好的电化学性能。

为了进一步表征所制的电极片, 采用 MnO_2 /镍尖锥作为正极, 活性炭为负极, 电解液为 0.5 M 的硫酸钠, 组装成三明治结构的非对称超级电容器。这种电容器的厚度非常薄, 如图 6(a) 所示。而且具有良好的弯折性能, 能够弯折超过

180° 而不发生明显的电化学反应, 如图 6(b)。将这种非对称电容进行电化学反应的结果如图 6(c) 所示, 电容显示出很好的电化学反应性能。这有力地证明了用这种方法制备得到的电极具有良好的电化学反应性能和实用性。

4 结 论

本文通过在镍尖锥表面沉积二氧化锰来制备出超薄柔性的电极, 这种电极的厚度仅为 5 微米, 并且具有良好的机械性能。二氧化锰很均匀地沉积到了镍尖锥的表面, 并且电极具有良好的孔隙结构, 方便电解液的扩散和传输。经过电化学反应测试, 这种电极的最高比电容可达 325 F/g。用这种电极组装成的非对称超级电容器具有超薄柔性的特点, 并显示出了良好的电化学反应性能。表明这种电极材料具有良好的实用性, 未来有望在可穿戴消费电子领域得到广泛的应用并促进集成技术的发展。

参 考 文 献

- [1] Zhang LL, Zhao XS. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [2] Wang Y, Shi ZQ, Huang Y, et al. Supercapacitor devices based on graphene materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(30): 13103-13107.
- [3] Gamby J, Taberna PL, Simon P, et al. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 101(1): 109-116.
- [4] Snook GA, Kao P, Best AS. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 1-12.
- [5] Gupta V, Miura N. Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(4): 1721-1726.
- [6] Hu CC, Chang KH, Lin MC, et al. Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors [J]. *Nano letters*, 2006, 6(12): 2690-2695.
- [7] Bi RR, Wu XL, Cao FF, et al. Highly dispersed RuO₂ nanoparticles on carbon nanotubes: facile synthesis and enhanced supercapacitance performance [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(6): 2448-2451.
- [8] Yuan L, Lu XH, Xiao X, et al. Flexible solid-state supercapacitors based on carbon nanoparticles/MnO₂ nanorods hybrid structure [J]. *ACS Nano*, 2011, 6(1): 656-661.
- [9] Su ZJ, Yang C, Xu CQ, et al. Co-electro-deposition of the MnO₂-PEDOT: PSS nanostructured composite for high areal mass, flexible asymmetric supercapacitor devices [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(40): 12432-12440.
- [10] Yuan CZ, Zhang XG, Su LH, et al. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(32): 5772-5777.
- [11] Zhang XJ, Shi WH, Zhu JX, et al. Synthesis of porous NiO nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes [J]. *Nano Research*, 2010, 3(9): 643-652.
- [12] Yu G, Hu L, Liu N, et al. Enhancing the supercapacitor performance of graphene/MnO₂ nanostructured electrodes by conductive wrapping [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4438-4442.
- [13] Yu GH, Hu LB, Vosgueritchian M, et al. Solution-processed graphene/MnO₂ nanostructured textiles for high-performance electrochemical capacitors [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(7): 2905-2911.
- [14] Jiang H, Ma J, Li CZ. Polyaniline-MnO₂ coaxial nanofiber with hierarchical structure for high-

- performance supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(33): 16939-16942.
- [15] Liu R, Lee SB. MnO₂/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) coaxial nanowires by one-step coelectrodeposition for electrochemical energy storage [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(10): 2942-2943.
- [16] Hou Y, Cheng YW, Hobson T, et al. Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/carbon nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(7): 2727-2733.
- [17] Wu MS, Guo ZS, Jow JJ. Highly regulated electrodeposition of needle-like manganese oxide nanofibers on carbon fiber fabric for electrochemical capacitors [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(49): 21861-21867.
- [18] Wang GL, Liu YW, Shao GJ, et al. Novel ultrathin nanoflakes assembled porous MnO₂/carbon strips microspheres for superior pseudocapacitor [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(9): 2191-2197.
- [19] Hang T, Li M, Fei Q, et al. Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(3): 035201.
- [20] Zhang SC, Du ZJ, Lin RX, et al. Nickel nanocone-array supported silicon anode for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(47): 5378-5382.
- [21] Su ZJ, Yang C, Xie BH, et al. Scalable fabrication of MnO₂ nanostructure deposited on free-standing Ni nanocone arrays for ultrathin, flexible, high-performance microsupercapacitor [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8): 2652-2659.
- [22] Hang T, Ling HQ, Hu AM, et al. Growth mechanism and field emission properties of nickel nanocones array fabricated by one-step electrodeposition [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(12): D624-D627.