

文章编号:1674-2869(2020)04-0401-05

碳化鸡蛋膜/碳纳米管/二氧化锰复合材料的制备与性能

李思博,何明宏,刘玉兰,李亮*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:以天然鸡蛋膜(ESM)为基底,制备了一种具有良好电容性能的碳化鸡蛋膜/碳纳米管(CNTs)/二氧化锰(MnO_2)(cESM/CNTs/ MnO_2)复合材料电极。首先将CNTs吸附到ESM上,通过碳化得到cESM/CNTs,再将其与高锰酸钾(KMnO_4)通过氧化还原反应,在cESM/CNTs上生成 MnO_2 纳米颗粒,最终得到cESM/CNTs/ MnO_2 复合材料。采用X射线衍射、扫描电子显微镜表征复合材料的微观形貌与结构,通过循环伏安法和计时电位法测试了cESM/CNTs与 KMnO_4 的质量比不同时制备得到的cESM/CNTs/ MnO_2 复合材料的电化学性能。实验结果表明:在当cESM/CNTs与 KMnO_4 的质量比为1:4时,cESM/CNTs/ MnO_2 复合材料展现出优异的电容性能,并且在扫描1 000圈后,复合材料的容量保持率高达93.4%。

关键词:碳化鸡蛋膜;碳纳米管;二氧化锰;复合材料;电极

中图分类号:O633

文献标识码:A

DOI:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.201909025

Synthesis of Carbonized Eggshell Membrane/Carbon Nanotubes/Manganese Dioxide Composite and Their Performances

LI Sibó, HE Minghong, LIU Yulan, LI Liang*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: We prepared a carbonized eggshell membrane/carbon nanotubes/manganese dioxide (cESM/CNTs/ MnO_2) composite materials as the supercapacitor with high performances using the natural eggshells membrane (ESM) as the substrate. The CNTs were firstly adsorbed on the ESM, followed by the carbonization to form cESM/CNTs. Then, MnO_2 was immobilized on cESM/CNTs via the reaction between KMnO_4 and carbon to obtain cESM/CNTs/ MnO_2 composite. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were conducted to characterize the morphology and structure of the composite materials. The electrochemical properties of cESM/CNTs/ MnO_2 composite materials with different mass ratios of cESM/CNTs and KMnO_4 were tested by using cyclic voltammetry and chronopotentiometry. The results show that cESM/CNTs/ MnO_2 composite materials exhibit excellent electrical properties when the mass ratio of cESM/CNTs and KMnO_4 is 1:4. The composite exhibits high capacity retention rate of up to 93.4% after 1 000 cycles.

Keywords: carbonized eggshell membrane; carbon nanotubes; manganese dioxide; composite materials; electrode

随着科技与经济的快速发展,人们对化石能源的需求与日俱增的同时,也对环境造成了不可

逆转的危害。为了避免对自然造成更加严重的破坏,人们对于可替代能源以及高转化效率、高循环

收稿日期:2019-09-18

基金项目:湖北省2019年省级大学生创新创业训练计划项目(S201910490033)

作者简介:李思博,硕士研究生。E-mail:353123795@qq.com

*通讯作者:李亮,博士,教授。E-mail:msell08@163.com

引文格式:李思博,何明宏,刘玉兰,等.碳化鸡蛋膜/碳纳米管/二氧化锰复合材料的制备与性能[J].武汉工程大学学报,2020,42(4):401-405.

稳定性的储存/转换装置有着更加迫切的需求^[1]。于是具有高比容量、高能密度、高循环性和不易漏电的可穿戴的超级电容器作为一种新型的柔性储能装置被广泛研究^[2-4]。柔性超级电容器的基底是可拉伸、可折叠弯曲和防水的电极^[5-6],通常采用二维或一维的碳系结构如碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、碳纤维编织物、棉纱和生物碳材料等^[7-8]。其中,CNTs作为二维材料具有优异的电学性能、柔韧性以及纺织加工性能并且具有较高的比表面积,被广泛应用于柔性超级电容器的制备^[9-10]。除此之外,生物碳系材料具有较丰富的碳水化合物及氨基酸成分,使生物材料具有较丰富的氮氧硫元素,大大节省了合成中氮掺杂硫掺杂的过程且避免了实验过程中的废气排放。具有多孔结构的鸡蛋膜(eggshell membrane, ESM)是人们日常生活中经常忽视的廉价材料,最近,有报道称它可以作为制备纳米材料的模板^[11-12]。二氧化锰(manganese dioxide, MnO_2)的成本低、含量丰富、环保并且具有较高的理论比容量,是目前最具前景的伪电容材料之一^[13-14]。本文将ESM、CNTs与 MnO_2 有机结合,不仅在ESM原有基础上提高了比表面积,并且为 MnO_2 提供了更多的附着位点,从而大幅度提高了其电化学性能。

本文利用简单吸附及碳化处理得到高比表面积的碳化鸡蛋膜/碳纳米管(carbonized eggshell membrane/carbon nanotubes, cESM/CNTs)碳系前驱体,并利用高锰酸钾(potassium permanganate, KMnO_4)和碳的氧化还原作用将 MnO_2 固定在cESM/CNTs上,得到碳化鸡蛋膜/碳纳米管/二氧化锰(carbonized eggshell membrane/carbon nanotubes/manganese dioxide, cESM/CNTs/ MnO_2)三元复合电极材料,对其形貌与结构进行了表征,并研究了cESM与 KMnO_4 的质量比不同时制备得到的cESM/CNTs/ MnO_2 的电化学性能。结果表明:在cESM/CNTs与 KMnO_4 的质量比为1:4时,制备得到的复合材料的电容性能最好。

1 实验部分

1.1 原料

CNTs(分析纯,东莞市博友纳米材料有限公司),浓硫酸(sulphuric acid, H_2SO_4)、浓硝酸(nitric acid, HNO_3)、盐酸(hydrochloric acid, HCl)(分析纯,广东省化学试剂工程技术研究开发中心),ESM(实验室自制),去离子水(实验室自制),异丙

醇(分析纯,天津博迪化工股份有限公司), KMnO_4 (分析纯,天津市恒发化学试剂有限公司),乙醇、冰醋酸、氢氧化钾(potassium hydroxide, KOH)(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 材料的制备

1.2.1 CNTs的酸化 将CNTs在 $V(\text{浓H}_2\text{SO}_4):V(\text{浓HNO}_3)=3:1$ 的混酸中混合均匀,室温条件下超声分散30 min,然后在60℃下搅拌3 h。冷却后用去离子水稀释溶液,并真空过滤,将过滤物再用去离子水稀释并真空过滤,多次清洗至中性,然后将产物置于80℃下真空干燥24 h得到酸化的CNTs。

1.2.2 cESM/CNTs的制备 将鸡蛋外壳浸入 HCl (1 mol/L)中,待外壳腐蚀后分别用去离子水和异丙醇清洗得到ESM。将酸化的CNTs浸入40 mL乙醇溶液中,并将ESM浸入上述溶液,超声分散20 min,然后将ESM/CNTs在氮气氛围800℃下碳化,得到cESM/CNTs。

1.2.3 cESM/CNTs/ MnO_2 的制备 称取100 mg cESM/CNTs,按照cESM/CNTs与 KMnO_4 粉末的质量比为1:1、1:2、1:4、1:8称取相应质量的 KMnO_4 ,将称好的cESM/CNTs与 KMnO_4 混合,加入100 mL去离子水,室温下超声分散30 min。用移液管取10 mL丙醋酸加入上述分散溶液中,然后在70℃下搅拌直至 KMnO_4 的紫色褪尽。将所得的悬浮溶液静置冷却至室温,抽滤,然后用去离子水和乙醇多次冲洗。将产物置于真空干燥箱中70℃进行干燥,得到最终产物cESM/CNTs/ MnO_2 。上述反应的原理是利用cESM/CNTs表面的碳将 KMnO_4 还原成 MnO_2 , KMnO_4 和碳反应的方程式为:



1.3 表征与测试

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(JSM-5510LV,日本电子株式会社)与X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)(XD-5A, Shimadzu公司)分别表征样品的微观形貌与结构。

电化学性能测试:采用CHI660B型电化学工作站进行循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)及计时电位法(chronopotentiometry, CP)的测试。电解液为6 mol/L的 KOH 溶液。

计时电位法计算比电容的公式为:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta U}$$

其中 C 为比电容, I 为放电电流, m 为样品的质量, ΔU 为电压差, Δt 为放电时间。

2 结果与讨论

2.1 cESM/CNTs/MnO₂复合电极产物合成示意图

图1为cESM/CNTs/MnO₂复合材料的合成示意图。鸡蛋壳在稀释的盐酸中外壳被腐蚀,得到实验所需的ESM,然后与CNTs悬浮液一起超声,得到ESM/CNTs。图2为ESM负载CNTs前后的变化,从图2中可以看出CNTs已经成功负载于ESM上,使得整体都呈现出CNTs的黑色。再将该物质在800℃下碳化可以得到cESM/CNTs复合材料。最后将其与KMnO₄反应,生成三组分复合材料cESM/CNTs/MnO₂。

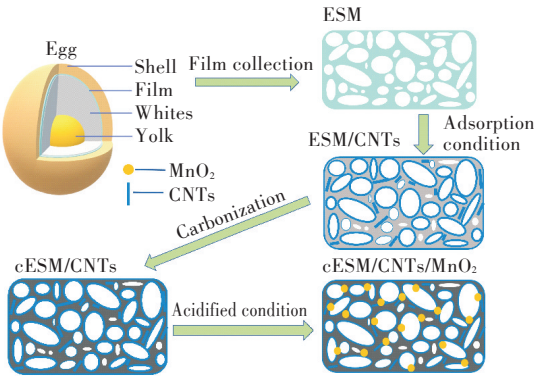


图1 cESM/CNTs/MnO₂复合材料的合成示意图
Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of cESM/CNTs/MnO₂ composite materials

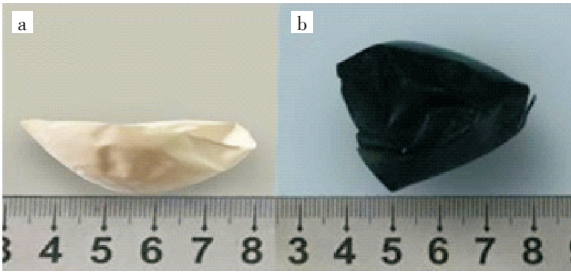


图2 附载CNTs前后的ESM:(a)纯ESM膜,
(b)ESM/CNTs膜
Fig. 2 Contrast photographs of ESM before and after adsorbing CNTs:(a)pure ESM membrane,
(b)ESM/CNTs membrane

2.2 SEM与XRD表征

图3(a)与图3(b)分别为原材料CNTs和ESM的SEM图,从图3(b)中可以看到ESM明显的三维孔状结构。图3(c)可以看到很多管状结构都分布在ESM的孔隙里,使其比表面积大大增加,为MnO₂提供更多的负载空间,极大地增加了材料的比电容。从图3(d)中可以看到负载在cESM/CNTs上的MnO₂纳米微球;图3(e)~图3(h)分别为cESM/CNTs与KMnO₄质量比为1:1、1:2、1:4、1:8时合成的

cESM/CNTs/MnO₂三组分复合材料的SEM图。图3(e)~图3(h)上面附着的纳米颗粒是MnO₂,在cESM/CNTs表面分布较为均匀。从图3(e)和图3(f)中看出,在质量比为1:1、1:2时还可以看到非常明显的CNTs结构,但是随着MnO₂含量逐渐增加,在图3(g)和图3(h)中基本看不到CNTs结构了,这表明随着MnO₂含量的增加,CNTs被MnO₂覆盖。

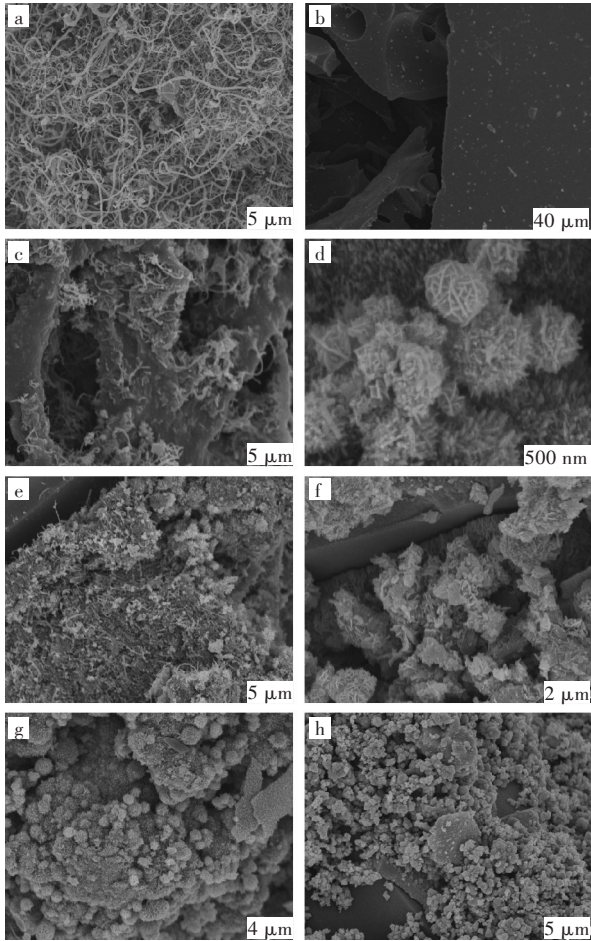


图3 SEM图:(a)CNTs,(b)ESM,(c)cESM/CNTs,(d)MnO₂纳米颗粒,(e-h)cESM/CNTs与KMnO₄质量比分别为1:1,1:2,1:4,1:8合成的cESM/CNTs/MnO₂
Fig. 3 SEM images:(a)CNTs,(b)ESM,(c)cESM/CNTs,(d)MnO₂ nanoparticles,(e-h)cESM/CNTs/MnO₂ synthesized with mass ratios of 1:1,1:2,1:4,1:8 of cESM/CNTs and KMnO₄

不同质量比的cESM/CNTs/MnO₂三组分复合材料的微观结构如图4所示,从图4(a)中可以看出不同质量比的cESM/CNTs/MnO₂三组分复合材料在2θ=37°和66°附近均有明显的特征峰,对应为MnO₂的衍射峰^[13-14]。从不同质量比的cESM/CNTs/MnO₂三组分复合材料的XRD图中可以看出,当cESM/CNTs与KMnO₄质量比为1:1和1:2时,在2θ为26°、56°时分别还有特征峰,2θ=26°处是碳的特征峰,2θ=56°处是Mn₂O₃的特征峰^[15];但当cESM/

CNTs 与 KMnO_4 质量比为 1:4 和 1:8 时,碳和 Mn_2O_3 的特征峰都消失了,其主要原因是随着 MnO_2 质量的增加,碳的峰被掩盖,而且 Mn_2O_3 也被进一步氧化成 MnO_2 。

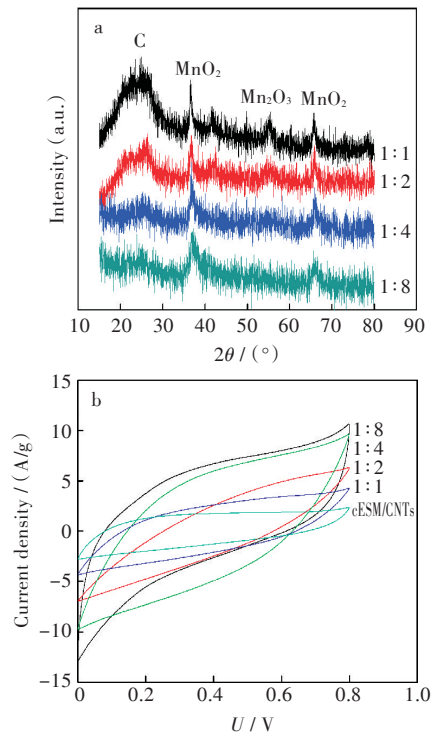


图 4 (a)不同质量比合成的 cESM/CNTs/ MnO_2 三组分复合材料的 XRD 图, (b)样品在 100 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 4 (a) XRD patterns of cESM/CNTs/ MnO_2 composite materials synthesized with different mass ratios of cESM/CNTs and KMnO_4 , (b) CV curves of samples at 100 mV/s scanning rate

2.3 电化学性能测试

2.3.1 循环伏安法 不同样品在 100 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线如图 4(b) 所示,不同材料在测试电位范围内具有较好的矩形特征,不存在明显的氧

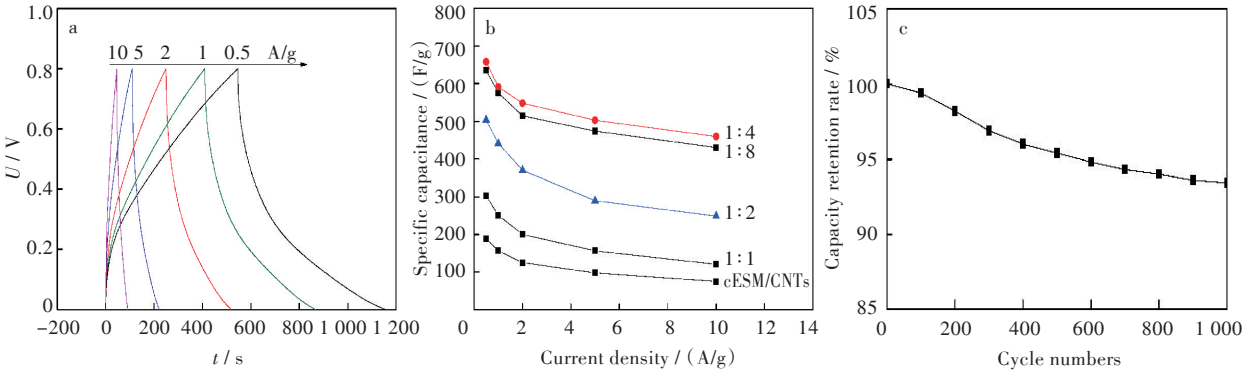


图 5 (a) cESM/CNTs 与 KMnO_4 质量比为 1:4 时合成的 cESM/CNTs/ MnO_2 三组分复合材料在不同电流密度下的计时电位图, (b) 不同复合材料在不同电流密度下的比电容-电流密度曲线, (c) cESM/CNTs 与 KMnO_4 质量比为 1:4 时合成的 cESM/CNTs/ MnO_2 三组分复合材料的循环圈数-容量保持率图

Fig. 5 (a) CP curves of cESM/CNTs/ MnO_2 composite materials synthesized with mass ratio of 1:4 of cESM/CNTs and KMnO_4 , (b) specific capacitance-current density curves of different composite materials at different current densities, (c) relation between capacity retention rate and cycle numbers of cESM/CNTs/ MnO_2 composite synthesized with mass ratio of 1:4 of cESM/CNTs and KMnO_4

化还原峰,同时阳极过程与阴极过程基本结构对称。在相同的扫描速率下,随着 MnO_2 含量的增加,三组分复合材料的 CV 曲线的面积不断增大,在 1:4 与 1:8 的条件下循环伏安曲线围成的面积较大,有利于用做电极材料。

2.3.2 计时电位法 cESM/CNTs 与 KMnO_4 质量比为 1:4 合成的 cESM/CNTs/ MnO_2 三组分复合材料的 CP 图如图 5(a) 所示, cESM/CNTs/ MnO_2 三组分复合材料的充放电曲线基本都呈现为较为对称的三角形,表明此复合材料具有良好的电容性能。计算 cESM/CNTs 与 KMnO_4 质量比分别为 1:1、1:2、1:4、1:8 时合成的 cESM/CNTs/ MnO_2 三组分复合材料以及 cESM/CNTs 二组分复合材料在不同的电流密度下的比电容,得到了如图 5(b) 所示的比电容-电流密度曲线。在充放电电流密度逐渐增大的趋势下, cESM/CNTs/ MnO_2 三组分复合材料以及 cESM/CNTs 二组分复合材料的比电容值变小,原因是电流越大,受电子传输效率的影响,材料内部的部分物质来不及参与电化学反应。但是可以看出,在 cESM/CNTs 与 KMnO_4 质量比为 1:4 与 1:8 时,比电容最大。这是由于在复合材料中 ESM 负载了 CNTs 与 MnO_2 ,充分将 CNTs 的导电性与 MnO_2 的电容性结合起来,使复合材料具有优异的电容性^[16-18]。

2.3.3 电容保持率 在扫描速率为 100 mV/s 时, cESM/CNT 与 KMnO_4 质量比为 1:4 合成的 cESM/CNTs/ MnO_2 三组分复合材料的循环圈数与其容量保持率的关系如图 5(c) 所示。 cESM/CNTs/ MnO_2 三组分复合材料在扫描 1 000 圈后的容量保持率达到 93.4%,推断可能的原因是在加入二维纳米材料 CNTs 后, cESM 与 MnO_2 的联系更加紧密,保证了复合材料的循环稳定性。

3 结 论

以废弃的ESM为原料,在ESM上负载酸化的CNTs,通过煅烧得到cESM/CNTs粉末,再加入不同质量的KMnO₄,制备出cESM/CNTs与KMnO₄质量比不同的cESM/CNTs/MnO₂三组分复合材料,并通过XRD、SEM、CV、CP等方法对cESM/CNTs/MnO₂三组分复合材料的结构、形貌以及电化学性能进行分析。MnO₂纳米颗粒均匀附着在cESM/CNTs外得到cESM/CNTs/MnO₂三组分复合材料。随着KMnO₄用量的增加,附着在cESM/CNTs上的MnO₂纳米颗粒也逐渐增多。结果显示,cESM/CNTs/MnO₂三组分复合材料的电化学性能优于cESM/CNTs二组分复合材料,表明cESM/CNTs/MnO₂复合材料作为超级电容器的电极材料具有良好的应用前景。

参考文献

[1] DEMIR M, ASHOURIRAD B, MUGUMYA J H, et al. Nitrogen and oxygen dual-doped porous carbons prepared from pea protein as electrode materials for high performance supercapacitors [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(40): 18549–18558.

[2] WU J L, XU F, LI S M, et al. Porous polymers as multifunctional material platforms toward task-specific applications [J]. Advanced Materials, 2019, 31(4): 1802922: 1–45.

[3] XU R, LIN J M, WU J H, et al. A two-step hydrothermal synthesis approach to synthesize NiCo₂S₄/NiS hollow nanospheres for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2017, 422: 597–606.

[4] SU Q F, LU Y H, LI U S H, et al. Nanonetwork-structured yolk-shell FeS₂@C as high-performance cathode materials for Li-ion batteries [J]. Carbon, 2018, 140: 433–440.

[5] LIN X D, LIANG Y R, LU Z T, et al. Mechanochemistry: a green, activation-free and top-down strategy to high-surface-area carbon materials [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(10): 8535–8540.

[6] WU J H, LAN Z, LIN J M, et al. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(19): 5975–6023.

[7] LI X L, LIU R, XU C Y, et al. High-performance polypyrrole/graphene/SnCl₂ modified polyester textile

electrodes and yarn electrodes for wearable energy storage [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(22): 1800064: 1–10.

[8] 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: 1–15.

[9] YU N, YIN H, ZHANG W, et al. High-performance fiber-shaped all-solid-state asymmetric supercapacitors based on ultrathin MnO₂ nanosheet/carbon fiber cathodes for wearable electronics [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(2): 1501458: 1–10.

[10] WANG Q F, LIANG X, MA Y, et al. Fabrication of hollow nanorod electrodes based on RuO₂//Fe₂O₃ for an asymmetric supercapacitor [J]. Dalton Transactions, 2018, 47(23): 7747–7753.

[11] GENG J, WU H, AL-ENIZI A M, et al. Freestanding eggshell membrane-based electrodes for high-performance supercapacitors and oxygen evolution reaction [J]. Nanoscale, 2015, 7(34): 14378–14384.

[12] JIANG S, WU J H, YE B R, et al. Growth of Ni₃Se₂ nanosheets on Ni foam for asymmetric supercapacitors [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(6): 4649–4657.

[13] PANG M J, LONG G H, JIANG S, et al. Rapid synthesis of graphene/amorphous α -MnO₂ composite with enhanced electrochemical performance for eletrochemical capacitor [J]. Materials Science and Engineering: B, 2015, 194: 41–47.

[14] YU A P, PARK H W, DAVIES A, et al. Free-standing layer-by-layer hybrid thin film of graphene-MnO₂ nanotube as anode for lithium ion batteries [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(15): 1855–1860.

[15] 赵丹,谭金山,季倩倩,等. Mn₂O₃纳米结构的简易合成与电化学性质(英文)[J]. 无机化学学报, 2010, 26(5): 832–838.

[16] 周含,王浩楠,罗晓锋,等. 碳包覆二氧化锰/石墨烯复合凝胶的制备与性能[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(2): 131–136.

[17] 饶曦,吴艳光,杜飞鹏. 碳纳米管/地质聚合物复合材料的制备及性能研究[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(4): 415–418.

[18] 魏端丽,熊惠之,朱珍妮,等. 二氧化锰/碳纳米管/聚吡咯复合材料的制备及性能[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(2): 164–168.

本文编辑: 苗 变