

FeOOH/碳布柔性薄膜电极的制备及其 超级电容器性能研究^①

赵银龙 周绍雯 李倩玉 王庆红

(江苏师范大学 化学与材料科学学院,江苏 徐州 221116)

摘要 运用简便易操作的水解法合成了一系列的 FeOOH/碳布柔性电极,通过改变水解温度调节 FeOOH 的纳米结构,采用 X-射线粉末衍射、扫描电镜、X-射线光电子能谱等技术对得到的柔性电极进行了表征,将所得材料用作超级电容器负极,研究了其电化学性能.在 80℃ 水解条件下得到的 FeOOH/碳布电极的放电比容量高达 $240 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 2 000 周后容量保持率高达 78%.研究表明,FeOOH/碳布柔性薄膜电极的制备方法简单、原材料廉价易得、电化学性能好,具有广泛的应用前景.

关键词 FeOOH/碳布;柔性薄膜电极;超级电容器;电化学性能

中图分类号 O646

文献标识码 A

随着便携式、可穿戴式电子器件的飞速发展,柔性薄膜型储能器件因能够实现能量供给的同时,兼具柔性、超薄甚至透明的特性而广受关注.超级电容器具备高功率密度、长循环寿命和快速充放电性能,用作柔性储能器件表现出强劲优势,但是较低的能量密度一直限制着其实际应用^[1,2].因此,高能量密度的柔性薄膜电极材料的研发成为超级电容器研究领域的热点.

碳材料具有比表面积高、导电性能好、化学性质稳定、机械强度高等优点,是理想的柔性薄膜电极材料.但是,其储能原理是基于双电层电容储能,能量密度低.值得肯定的是,作为集流体,与泡沫镍等传统的金属集流体相比,碳材料有更好的柔韧性和更轻的质量.金属氧化物材料主要基于法拉第电容储能,理论容量高,且化学性质稳定,是最具潜力的高容量电极材料,但是其导电性能极差.因此,获得轻质、高性能的柔性薄膜电极的一种有效途径是构筑氧化物/碳材料复合薄膜电极,运用三维石墨烯、碳布等柔性碳材料支撑氧化物,并作为集流体,提供良好的导电网络,运用氧化物材料高的放电比容量提高整个电极的能量密度^[3,4].

在诸多的氧化物中,FeOOH 的电化学反应窗口宽(1.0 V)、工作电压低(-0.8 V, vs. SCE),且廉价环保,是负极材料的理想选择^[5-8].但是,FeOOH 本身的导电性较差,制约了其电化学性能的发挥,另外,其电化学反应主要发生在电极材料表面或近表面体相内,较低的活性物质利用率严重限制了其放电比容量^[9-11].针对以上问题,研究者主要通过材料纳米化的策略构筑高容量的 FeOOH 电极,这是因为纳米材料具有小尺寸和大比表面积,能够提供较多的电化学反应活性位点,缩短电子传输和离子扩散的路径.例如:目前研表明 FeOOH 纳米颗粒或量子点^[12]、一维纳米棒^[13,14]具有良好的超电容性能.另外,与碳材料或者高聚物复合也是提高 FeOOH 材料导电性能的重要方法,FeOOH/石墨烯^[6,15]、FeOOH/碳网络^[16]、FeOOH/PPy^[17]等都体现出良好的电容器性能.

虽然以上工作都获得了电化学性能良好的 FeOOH 电极材料,但是大多制备过程较为复杂,而且 FeOOH 柔性薄膜电极的报道较少.武汉理工大学麦立强教授课题组采用水热法将 FeOOH 纳米颗粒生

① 收稿日期:2018-07-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51702138);江苏省自然科学基金项目(BK20160213)资助

通讯作者:王庆红,女,汉族,博士,副教授,研究方向:能源材料;E-mail:wangqh@jsnu.edu.cn.

长到碳布上,当负载量为 $9.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时获得了 $716 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量^[18]. 南京理工大学的夏晖教授制备了 FeOOH/石墨烯复合电极,发现 FeOOH 量子点负载到石墨烯上后,体现出优异的超级电容器性能^[12].

本论文采用简单易控制的水解法在碳布(CC, carbon cloth)表面均匀生长 FeOOH 纳米材料,并研究了水解温度对 FeOOH 微纳结构的影响. 所得复合电极用作超级电容器电极材料,其优势在于:一方面纳米结构能够提供较多的反应活性位点,另一方面纳米结构与导电基底紧密接触,能够获得更好的电子传输性能,很好地满足了高性能 FeOOH 薄膜电极的要求. 研究表明,所得 FeOOH/碳布柔性薄膜电极的容量高达 $240 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 2 000 周后容量保持率高达 78%.

1 实验部分

1.1 FeOOH/碳布柔性薄膜电极的制备

1.1.1 碳布的活化. 将 $2 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的碳布浸入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液,然后在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下水热反应 10 h,待自然冷却后,将碳布取出,用去离子水清洗至中性,真空干燥,称重.

1.1.2 FeOOH/碳布复合电极的制备. 将 $0.3 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 去离子水,将活化后的碳布浸入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液,超声震荡 0.5 h,然后水浴处理 2 h,再用去离子水洗涤,真空干燥,并记录质量. 当水浴温度为 60°C 、 80°C 和 100°C 时,所得的样品分别记作 FeOOH/CC-60、FeOOH/CC-80 和 FeOOH/CC-100.

1.2 FeOOH/碳布柔性薄膜电极的表征

采用 X-射线粉末衍射(XRD)测定制备材料的物相和结构,实验中所使用的仪器型号为 Bruker, D8 ADVANCE, $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 电流为 40 mA, 电压为 40 kV; 运用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi, SU-8010, 加速电压 25 kV)表征材料的形貌和微观结构. 采用 X-射线光电子能谱(XPS)对材料的氧化态进行了表征,所用仪器为 VG Multilab 2000, VG Inc. .

1.3 电化学性能测试

电化学性能测试在三电极体系中进行,制备的 FeOOH/CC 柔性薄膜电极为工作电极,以 Pt 片电极为辅助电极(对电极),以 HgO/Hg 电极为参比电极,采用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 水溶液作为电解液.

恒流充放电测试在 LAND 电池测试系统(CT2001A)上完成,电压范围为 $-1.0-0 \text{ V}$ (vs. HgO/Hg). 通过充放电曲线来分析电化学反应可能经历的过程,并计算出电极材料的比容量,计算式如

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}, \quad (1)$$

其中 I (A)、 Δt (s)、 m (g) 和 ΔV (V) 分别为放电电流、放电时间、活性材料质量和电压窗口.

库伦效率的计算公式为

$$\eta = \frac{t_d}{t_c} \times 100\%, \quad (2)$$

其中 t_d 和 t_c 分别是放电时间和充电时间.

循环伏安测试和交流阻抗测试都在电化学工作站(上海辰华仪器有限公司 CHI604E)上进行. 循环伏安测试电压范围为 $-1-0 \text{ V}$ (vs. HgO/Hg), 扫描速度为 5 mV s^{-1} . 交流阻抗测试的频率范围为 $0.01 \text{ Hz}-100 \text{ kHz}$, 微扰为 5 mV .

2 结果与讨论

图 1 为制备的 FeOOH/碳布薄膜电极的 XRD 谱图, 为避免碳布背底的影响,取粉末样品进行测试. 从图中可以看出, FeOOH/CC-60、FeOOH/CC-80 和 FeOOH/CC-100 的谱图类似,在 $2\theta = 26^\circ$ 和 43° 出现的包峰可归属为 $\beta\text{-FeOOH}$ ^[9,18],且 FeOOH 为非晶状态.

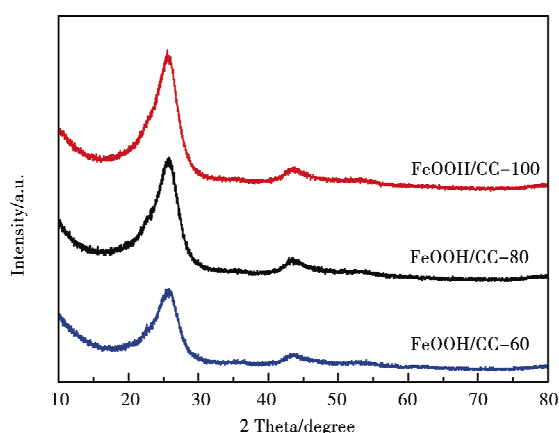


图 1 FeOOH/CC 柔性薄膜电极的 XRD 谱图

为进一步确定柔性薄膜电极上生长的 FeOOH 中元素的氧化态,对从 FeOOH/CC-80 电极取下的粉末物质进行了 XPS 测试. 从 Fe 2p 的分谱图,如图 2(a)可以观察到在 711 和 725 eV 处出现明显的特征峰,可归属为 FeOOH 中 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2} 的束缚能,另外在 717 和 733 eV 处的特征峰可归属为 FeOOH 中的 Fe³⁺. O 1s 的谱图中图 2(b)在 532.7、531.4 和 530.4 eV 处出现的特征峰可以分别归属为 H-O-H、Fe-O-H 和 Fe-O-Fe 键. Fe 2p 和 O 1s 的分谱图进一步确定所得样品为 FeOOH.

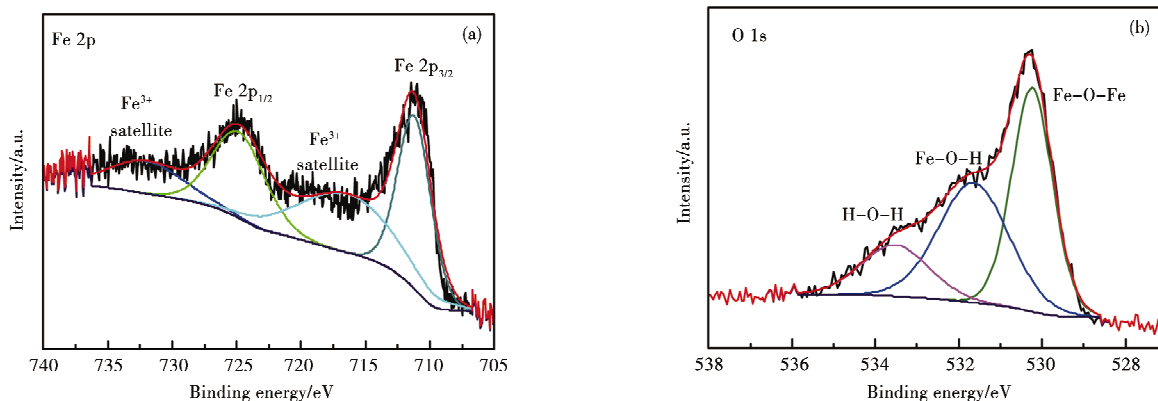


图2 FeOOH/CC-80 柔性薄膜上纳米片的 XPS 谱图(a) Fe 2p 分谱;(b) O 1s 分谱

图 3 为 FeOOH/碳布材料的 SEM 图. 图 3(a)显示,碳布是由直径约为 10 μm 的碳纤维交错编织而成,由于碳布具有完整的网状结构,所以具有很好的柔性. 从图 3(a)、(c)和(e)可以看出,碳布表面比较粗糙,均匀地负载了 FeOOH 纳米材料. 从图 3(b)可以清楚地看到 FeOOH 纳米颗粒均匀地生长在碳布表面,颗粒的尺寸约为 30 nm. FeOOH/CC-80 的 SEM 图,图 3(d)显示 FeOOH 纳米片均匀地生长在碳布上,纳米片相互胶连,而且片与片之间产生较多空隙,这将有利于电解液离子在活性材料中的传输. 图 3(f)显示,FeOOH/CC-100 电极中 FeOOH 为纳米颗粒,颗粒尺寸为 50-60 nm,颗粒尺寸较 FeOOH/CC-60 电极明显增大,这可能是由于水浴温度升高,FeOOH 颗粒生长速度较快. 从 SEM 图对比中可以看出,水解温度是影响 FeOOH/碳布电极微观形貌的重要因素.

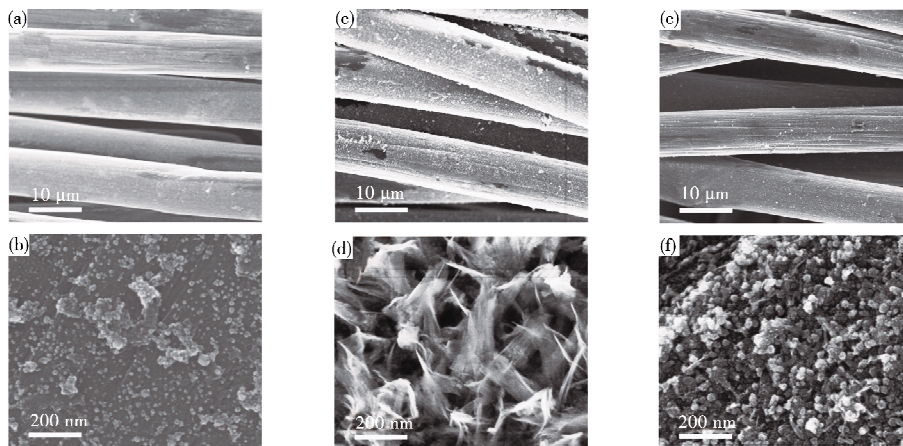


图3 FeOOH/CC 柔性薄膜电极的 SEM 图(a),(b):FeOOH/CC-60;(c),(d):FeOOH/CC-80;(e),(f):FeOOH/CC-100

将制备的柔性薄膜电极在碱性体系进行了超级电容器性能测试. 图 4(a)为 FeOOH/CC-80 电极在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 水溶液中,不同扫速下的循环伏安曲线. 如图所示,在电压范围为 $-1.0-0 \text{ V}$ (vs. HgO/Hg)之间,循环伏安曲线远远偏离矩形,说明其储能原理不是基于双电层电容. 可以看出一对氧化还原峰,说明 FeOOH 材料的储能基于赝电容储能原理. 图 4(b)为 FeOOH/CC-80 电极的充放电曲线,如图所示,该电极在 -0.8 V 左右出现较长斜坡,对应于 Fe(III)/Fe(II)之间的相互转化,与 CV 曲线中的氧化还原峰对应.

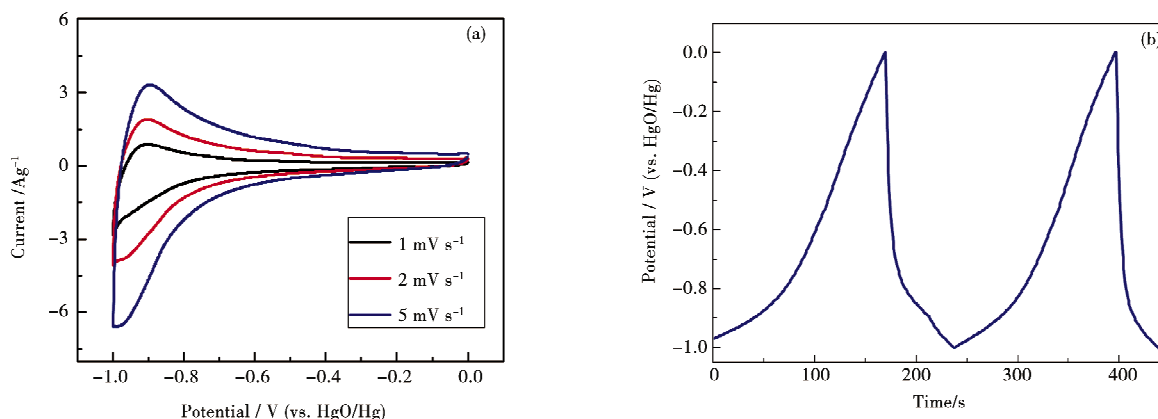


图4 FeOOH/CC-80 柔性薄膜电极在 2 mol L^{-1} 的 KOH 水溶液中的电化学性能测试

(a)在不同扫速下的循环伏安曲线;(b)在 1 A g^{-1} 的电流密度下的充放电曲线

图 5(a)为 FeOOH/CC 柔性薄膜电极的循环性能图和库伦效率图. 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, FeOOH/CC-80 电极体现出最高的放电比容量. 首次放电比容量为 $240 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 2 000 周后放电容量保持在 $185 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 78%, 库伦效率接近 100%. 图 5(b)为 FeOOH/CC-80 电极的倍率性能图, 可以看出, 在 1、2、5 和 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, FeOOH/CC-80 电极的放电比容量分别为 210、195、172 和 $136 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 体现出良好的倍率性能. FeOOH/CC-80 电极性能优异的主要原因是 FeOOH 具有片状结构, 有利于电子/离子传输. 图 6 为制备的复合薄膜电极的交流阻抗谱图, 从图中可以看出 FeOOH/CC 电极和纯 FeOOH 电极的阻抗谱均由高频区的半圆和低频区的一条直线组成, 而且复合薄膜电极的电荷转移电阻远远小于纯 FeOOH 电极的电荷转移电阻, 这是由于将 FeOOH 负载到碳布上后, 电极的导电性大大提高. FeOOH/CC-80 展现出最小的电荷转移电阻, 说明其动力学性能最佳, 因此该电极具有最好的倍率性能.

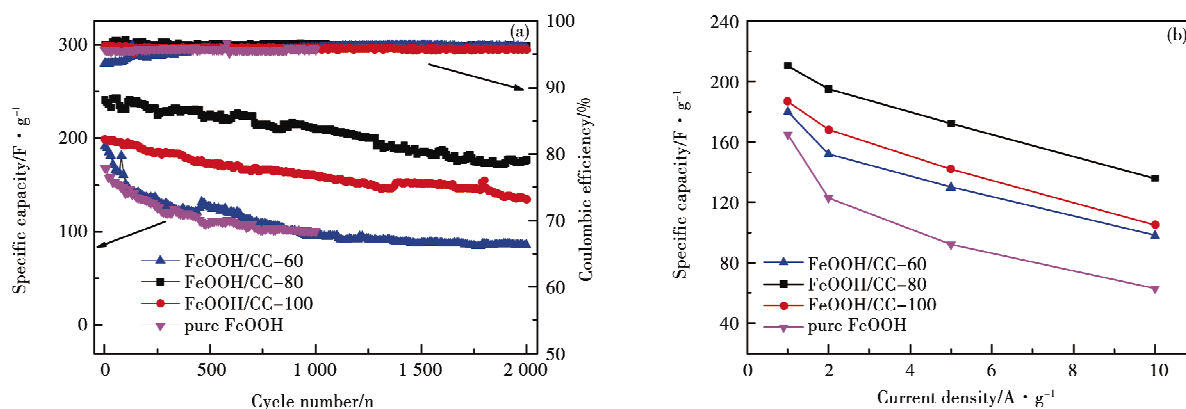


图5 FeOOH/CC 柔性薄膜电极的电化学性能测试

(a)在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环寿命和库伦效率图;(b)倍率性能图

3 结论

通过简单的水解法制备了 FeOOH/CC 柔性薄膜电极, 发现水解温度是影响 FeOOH 形貌的主要因素. 在碱性体系中进行超级电容器性能测试, FeOOH/CC-80 电极体现出较高的放电比容量、良好的倍率性能和优异的循环性能. 该薄膜电极的制备方法简单、材料廉价易得, 是一种有应用前景的超级电容器电极材料.

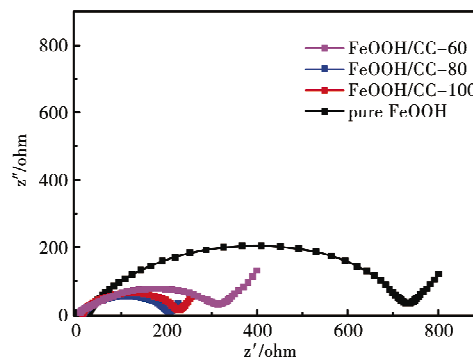


图6 FeOOH/CC 柔性薄膜电极的交流阻抗谱图

参 考 文 献

- [1] Liu W, Song M, Kong B, et al. Flexible and stretchable energy storage: recent advances and future perspectives[J]. *Adv Mater*, 2017, 29, 1603436.
- [2] Wang X F, Lu X H, Liu B, et al. Flexible energy-storage devices: design consideration and recent progress[J]. *Adv Mater*, 2014, 26 (28): 4763-4782.
- [3] Chaudhari N K, Chaudhari S, Yu J S, Cube-like α -Fe₂O₃ supported on ordered multimodal porous carbon as high performance electrode material for supercapacitors[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(11): 3102-3111.
- [4] He Y M, Chen W J, Li, X D, et al. Freestanding three-dimensional graphene-MnO₂ composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 174-182.
- [5] O'Neill L, Johnston C, Grant P S, Enhancing the supercapacitor behaviour of novel Fe₃O₄/FeOOH nanowire hybrid electrodes in aqueous electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2015, 274: 907-915.
- [6] Yang J, Wang H, Wang R F, Facile synthesis of core-shell FeOOH@MnO₂ nanomaterials with excellent cycling stability for supercapacitor electrodes[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2017, 28(9): 6481-6487.
- [7] Wei G J, Du K, Zhao X X, et al. Integrated FeOOH nanospindles with conductive polymer layer for high-performance supercapacitors [J]. *J Alloys and Compounds*, 2017, 728: 631-639.
- [8] Zhang X F, Liu Y, Dong S L, et al. Low-temperature synthesized nanocomposites with amorphous FeOOH on Ti₃C₂T_x for supercapacitors[J]. *J Alloys and Compounds*, 2018, 744: 507-515.
- [9] Yu L H, Wang L P, Xi S B, et al. β -FeOOH: an earth-abundant high-capacity negative electrode material for sodium-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(15): 5340-5348.
- [10] Lv Y M, Che H W, Liu A F, et al. Urchin-like α -FeOOH@MnO₂ core-shell hollow microspheres for high-performance supercapacitor electrode[J]. *J Appl Electrochem*, 2017, 47(4): 433-444.
- [11] Chang H W, Dong C L, Lu Y R, et al. X-ray absorption spectroscopic study on interfacial electronic properties of FeOOH/reduced graphene oxide for asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(4): 3186-3194.
- [12] Liu J Q, Zheng M B, Shi X Q, et al. Amorphous FeOOH quantum dots assembled mesoporous film anchored on graphene nanosheets with superior electrochemical performance for supercapacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(6): 919-930.
- [13] Barik R, Jena B K, Mohapatra M, Metal doped mesoporous FeOOH nanorods for high performance supercapacitors[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(77): 49083-49090.
- [14] Wei Y X, Ding R M, Zhang C H, et al. Facile synthesis of self-assembled ultrathin α -FeOOH nanorod/graphene oxide composites for supercapacitors[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 504: 593-602.
- [15] Xiao T T, Yang C L, Lu Y G, et al. One-pot hydrothermal synthesis of rod-like FeOOH/reduced graphene oxide composites for supercapacitor[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2014, 25(8): 3364-3374.
- [16] Li J F, Chen D D, Wu Q S, et al. FeOOH nanorod arrays aligned on eggplant derived super long carbon tube networks as negative electrodes for supercapacitors[J]. *New J Chem*, 2018, 42(6): 4513-4519.
- [17] Gong F X, Li H S, See L P, A fiber asymmetric supercapacitor based on FeOOH-PPY on carbon fibers as an anode electrode with high volumetric energy density for wearable applications [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(30): 10794-10801
- [18] Owusu K A, Qu L B, Li J T, et al. Low-crystalline iron oxide hydroxide nanoparticle anode for high-performance supercapacitors[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 14264-14274.

Fabrication and Electrochemical Performance of FeOOH/Carbon Cloth Flexible Electrode for Supercapacitors

ZHAO Yin-long ZHOU Shao-wen LI Qian-yu WANG Qing-hong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Green Synthetic Chemistry for Functional Materials, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

Abstract A series of FeOOH/carbon cloth flexible electrodes have been facilely fabricated via a simple hydrolysis method. The nanostructures of the FeOOH active materials are adjusted by temperature. The flexible electrodes are characterized by X-Ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray photoelectron spectra (XPS). The as-prepared flexible electrodes are directly used as anode for supercapacitors. It is demonstrated that the electrode obtained at 80°C shows the high discharge capacity of 240 F g⁻¹ and it still maintains the capacity retention rate of 78% after 2000 cycles. The as-prepared FeOOH/carbon cloth flexible electrodes possess the advantages of facile fabrication, low-cost and high performance, thus show potential application in energy storage devices.

Key words FeOOH/carbon cloth; flexible film electrode; supercapacitor; electrochemical performance