

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20720141150133

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

金属织物基柔性超级电容器的

制备及其性能研究

Preparation and Properties of Flexible Supercapacitor

Based on Metallic Fabrics as the Current Collector

余剑辉

指导教师姓名: 李 磊 教 授

专业名称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2 0 1 7 年 月

论文答辩日期: 2 0 1 7 年 月

学位授予日期: 2 0 1 7 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017年 05月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

随着便携式电子设备的发展，小型、柔性以及可穿戴的能源设备亟待被设计和制造出来以满足市场要求。柔性超级电容器作为一类新型柔性能源储存设备，不但具有较好的循环稳定性、较高的比能量，而且使用安全度高。电极的电化学特性、机械柔性和界面性质是影响高性能柔性超级电容器的主要因素。因此，在本论文中我们设计了两种基于金属织物具有高比电容的固态柔性超级电容器。

我们首先制备了以不锈钢织物（SSF）作为集流体的高性能石墨烯超级电容器。不锈钢织物具有诸如高导电、高机械柔性以及高电化学稳定性等优异性能。因此，该石墨烯超级电容器表现出了优异的电化学性能： 1 mA/cm^2 下的比电容值达到 180.4 mF/cm^2 ；在经过 7500 次充放电之后，其电容仍保有 96.8 %。此外，器件在经过 800 次重复弯曲测试之后能够保留 96.4 % 的比电容。

石墨烯所能提供的电容远低于导电聚合物。为了获得更高比电容，我们采用一种简单的方法制备了石墨烯/聚苯胺电极，并组装成固态柔性超级电容器。在 6 mA/cm^2 下，其比电容值达到了 1506.6 mF/cm^2 。弯曲试验表明，该器件能够同时保持高机械柔性和高容量。在 1000 次弯曲循环测试后，器件的电容保持为原始值的 95.8 %。我们相信这种以不锈钢织物作为集流体的全固态超级电容器将促进高柔性、可穿戴电子设备和智能织物的发展。

关键词：金属织物；柔性；超级电容器。

Abstract

With the development of customer electronics toward being portable, miniaturized and flexible energy storage devices have to be designed and fabricated to meet the requirements of market. Flexible supercapacitors, as one type of flexible energy storage devices, have shown excellent long cycle life, high power density, good environmental friendliness, and high safety. For the development of high-performance flexible supercapacitors, special attention should be paid to the electrochemical, mechanical, and interfacial properties of the flexible electrodes. Here we present the design and fabrication of two new flexible solid-state supercapacitors based on metallic fabrics with high specific capacitance.

We firstly report the stainless steel fabrics (SSF) as the current collector for high-performance graphene-based supercapacitors. The SSF has superior properties with excellent conductivity, good mechanical flexibility and high electrochemical stability. The flexible supercapacitors show large specific capacitance of 180.4 mF/cm^2 (1 mA/cm^2), and capacitance retention of 96.8 % after 7500 charge-discharge cycles. Furthermore, 96.4 % of the capacitance is retained after 800 bending cycles.

However, the double-layer capacitance originated from graphene is much lower than the pseudocapacitance of conductive polymers. Therefore, in order to obtain a high capacitance performance, we report a simple process to obtain hybrids consisting of graphene and polyaniline, and assemble them into supercapacitors. The supercapacitor exhibited a large specific capacitance of 1506.6 mF/cm^2 (6 mA/cm^2). The bending tests showed that the supercapacitor maintained high mechanical flexibility and high capacitance simultaneously, after 1000 bending cycles, the capacitance of the device remains 95.8 % of the original value. We believe such all-solid-state supercapacitors with SSF as the current collector will boost the development of highly flexible and wearable electronics and integrated fabric power devices.

Keywords: metallic fabrics; flexible; supercapacitor.

目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
Contents	V
第一章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 超级电容器	2
1.2.1 超级电容器原理	3
1.2.2 电极材料	6
1.2.3 电化学技术	8
1.3 固态柔性超级电容器	13
1.3.1 金属基底材料	15
1.3.2 碳纸和碳纳米泡沫	15
1.3.3 常规纸基底材料	17
1.3.4 织物基底材料	18
1.3.5 海绵基底材料	19
1.3.6 电缆型基底材料	20
1.4 本论文选题及主要内容	21
1.5 参考文献	21
第二章 基于金属织物集流体的石墨烯固态柔性超级电容器	26
2.1 引言	26
2.2 实验部分	27
2.2.1 主要实验原料	27
2.2.2 电解质的制备	28
2.2.3 电极的制备	28
2.2.4 超级电容器的制备	29

2.2.5	测试与表征	29
2.3	结果与讨论	31
2.3.1	金属织物的性能表征	32
2.3.2	石墨烯的制备与表征	34
2.3.3	石墨烯电极的电化学性能	36
2.3.4	石墨烯超级电容器的电化学性能	38
2.4	本章小结	42
2.5	参考文献	43
第三章	自支撑高性能石墨烯/聚苯胺固态柔性超级电容器	47
3.1	引言	47
3.2	实验部分	48
3.2.1	主要实验试剂	48
3.2.2	氧化石墨烯的合成	49
3.2.3	电极的制备	49
3.2.4	超级电容器的制备	50
3.2.5	测试与表征	50
3.3	结果与讨论	52
3.3.1	电极材料的制备与表征	53
3.3.2	电极的电化学性能	56
3.3.3	超级电容器的电化学性能	60
3.4	本章小结	64
3.5	参考文献	65
第四章	结论	69
	硕士期间发表的论文及专利	70
	致谢	71

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	II
Chaper I Introduction.....	1
1.1 Preface.....	1
1.2 Supercapactor	2
1.2.1 Energy storage mechanism.....	3
1.2.2 Electrode materials	6
1.2.3 Electrochemical Technology	8
1.3 Solid-state flexible supercapacitor.....	13
1.3.1 Metal substrates.....	15
1.3.2 Carbon paper and carbon nanofoam.....	15
1.3.3 Conventional paper substrates.....	17
1.3.4 Textile substrates	18
1.3.5 Sponge substrates	19
1.3.6 Cable type substrates	20
1.4 Contents and purposes of the thesis	21
1.5 References	21
Chaper II Metallic Fabrics as the Current Collector for High-Performance Graphene-Based Flexible Supercapacitor.....	26
2.1 Preface.....	26
2.2 Experiment section.....	27
2.2.1 Experiment materials.....	27
2.2.2 Fabrication of electrolyte.....	28
2.2.3 Fabrication of electrode	28
2.2.4 Setup of supercapacitor	29

2.2.5	Testing and characterization	29
2.3	Results and discussion	31
2.3.1	Characterization of metallic fabrics	31
2.3.2	Preparation and characterization of graphene	34
2.3.3	Electrochemical properties of graphene electrode	36
2.3.4	Electrochemical properties of graphene supercapacitor.....	38
2.4	Summary.....	42
2.5	References.....	43
 Chaper III Fully Flexible and Self-Supporting Supercapacitor with		
Enhanced Performance Based on Graphene/Polyaniline Composites ..		
	47
3.1	Preface.....	47
3.2	Experiment section.....	48
3.2.1	Experiment materials.....	48
3.2.2	Synthesis of graphene oxide.....	49
3.2.3	Fabrication of electrode.....	49
3.2.4	Setup of supercapacitor	50
3.2.5	Testing and characterization	50
3.3	Results and discussion	51
3.3.1	Preparation and characterization of electrode materials.....	53
3.3.2	Electrochemical properties of electrode	56
3.3.3	Electrochemical properties of supercapacitor	60
3.4	Summary.....	64
3.5	References.....	65
 Chaper IV Conclusions.....		69
 Articles and patents published during postgraduate		70
 Acknowledgements		71

第一章 绪论

1.1 引言

当今社会的高速发展致使能源需求急剧增加。然而，传统能源，如煤、石油等化石燃料，不仅不可再生，而且严重污染环境^[1-2]。中国作为全球最大的发展中国家，能源的需求和环境的污染牵动着国家的经济命脉和人们的日常生活。于是，各国长期投入巨大的努力开发新技术获取新型可再生清洁能源，太阳能、潮汐能等由此得到逐步的应用^[3-5]。但是，这些可再生能源具有时效性，地域分布不均衡且强烈依赖于自然环境，成为进一步发展新能源的一个主要挑战。因此，发展高效、稳定、环境友好型的能源储存设备成为推进可再生能源有效利用的必要条件。

超级电容器，又称作电化学电容器，具有快速充放电速率、较长的循环稳定寿命、较高的比功率、良好的安全性能以及较小的污染，已广泛应用于可移动电子设备、手提电脑、混合电力汽车、航空航天工程领域等，具有巨大的发展前景^[6-7]。特别是近几年，超级电容器逐步向电子纺织品和可穿戴电子器件等领域发展，表现出一系列诸如耐弯折、高拉伸能力等新颖功能，越来越受到人们的关注^[8-9]。在2006年发布的《国家中长期科学和技术发展规划纲要》（2006~2020年）中，我国也将超级电容器列入高效能源材料发展目录，并作为国家在能源领域长期发展的重要前沿技术之一。

通常情况下，超级电容器主要包含集流体、电极材料、电解质和隔膜。对于固态柔性超级电容器而言，电解质和隔膜则由固态凝胶电解质替代，杜绝了电解液泄漏的危险，其安全性和稳定性较传统超级电容器更好。本论文从集流体和电极材料出发，分析了集流体和电极材料的性质，制备了基于不锈钢织物集流体的石墨烯电极和石墨烯/聚苯胺电极，并就其在固态柔性超级电容器中的电化学性能进行了详细的研究和讨论。

1.2 超级电容器

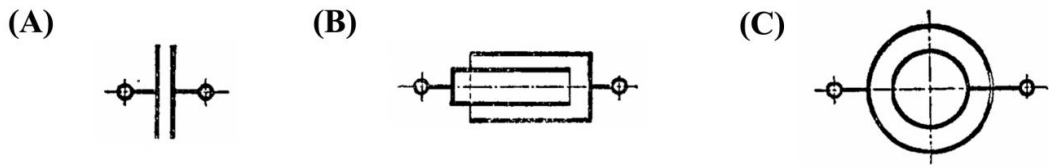


图 1-1 电容器的三种形式：(A) 平行电容器；(B) 圆柱形电容器；(C) 球形电容器。

原则上来说，电容器由两块中间隔有绝缘材料的导电面构成。在这些面上聚集了不同极性的电量。如图 1-1 所示，最简单的电容器的形式有三种：平板型、圆柱形以及球形电容器^[10]。它们具有在电路中存储电能和提供电容量，允许交流电通过而阻止直流电通过等特征。电容量的国际单位规定为法拉 (F)，表示的是用 1.0 库伦的电量将一电容器充电得到 1.0 伏特电压时所储存的电荷量，如下列公式所示：

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (1)$$

其中， C 表示电容， Q 表示每个电极上所带电荷量， V 表示电势差。

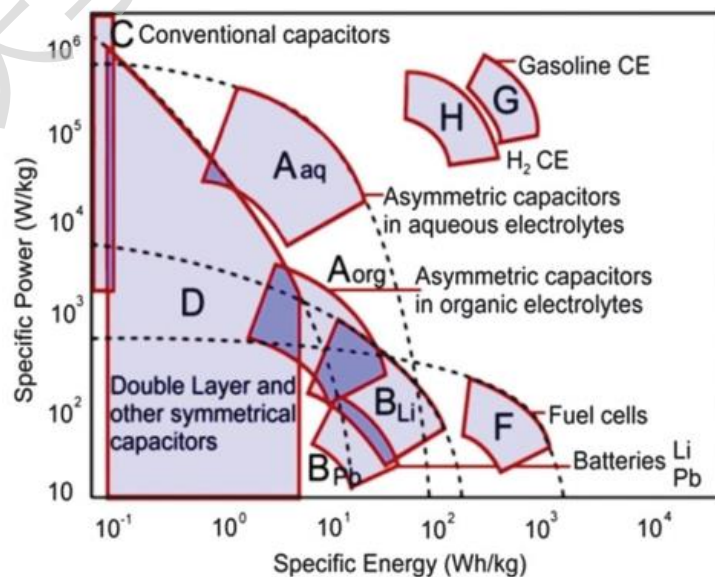


图 1-2 不同储能设备的拉贡图。

电容器的初期雏形产品是所谓的弗拉克林板。这是一块玻璃板，上面贴有一层锡箔。随着工业技术改革，电容器在材料、结构、种类以及性能上得到了不断的发展，尤其近几十年来快速发展起来的基于诸如多孔碳、导电聚合物以及金属氧化物等这类高比表面材料的电极-电解液界面上进行充放电的一类特殊电容器，我们一般称之为超级电容器。由于超级电容器的电极包含了更大的有效比表面积和更薄的电解质，所以导致其电容和能量的增加，通常比常规电容器的电容和能量要高出 10000 多倍。因此，当传统电容器所能提供的电容常常只能限定在微法和毫法数量级的范围时，单个超级电容器却可以贡献出高达数十、数百、上千法的额定电容。图 1-2 显示的是在不同种类的储能设备中，其比能量和比功率之间的关系图^[11]。

1.2.1 超级电容器原理

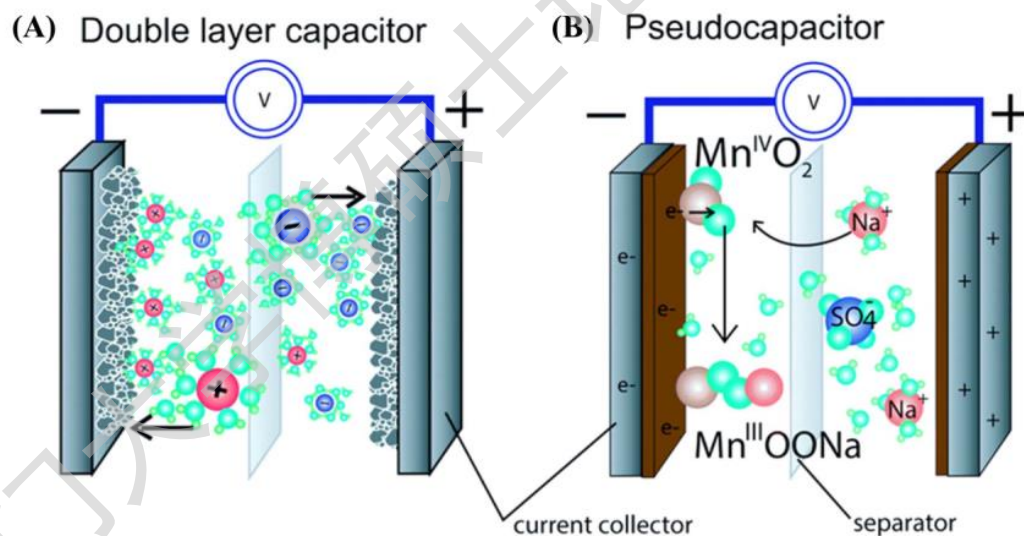


图 1-3 超级电容器储能机理：(A) 双电层电容器；(B) 赝电容器。

超级电容器根据不同储能机制可以分成两种：双电层超级电容器和赝电容超级电容器。通过静电作用进行电荷储存的称为双电层超级电容器。在充放电过程中，可以使电解液中的离子可逆地吸附到具有高比表面积活性物质中。而赝电容超级电容器则是利用可逆的氧化还原反应进行能量储存，如图 1-3 所示^[12]。

1.2.1.1 双电层电容器

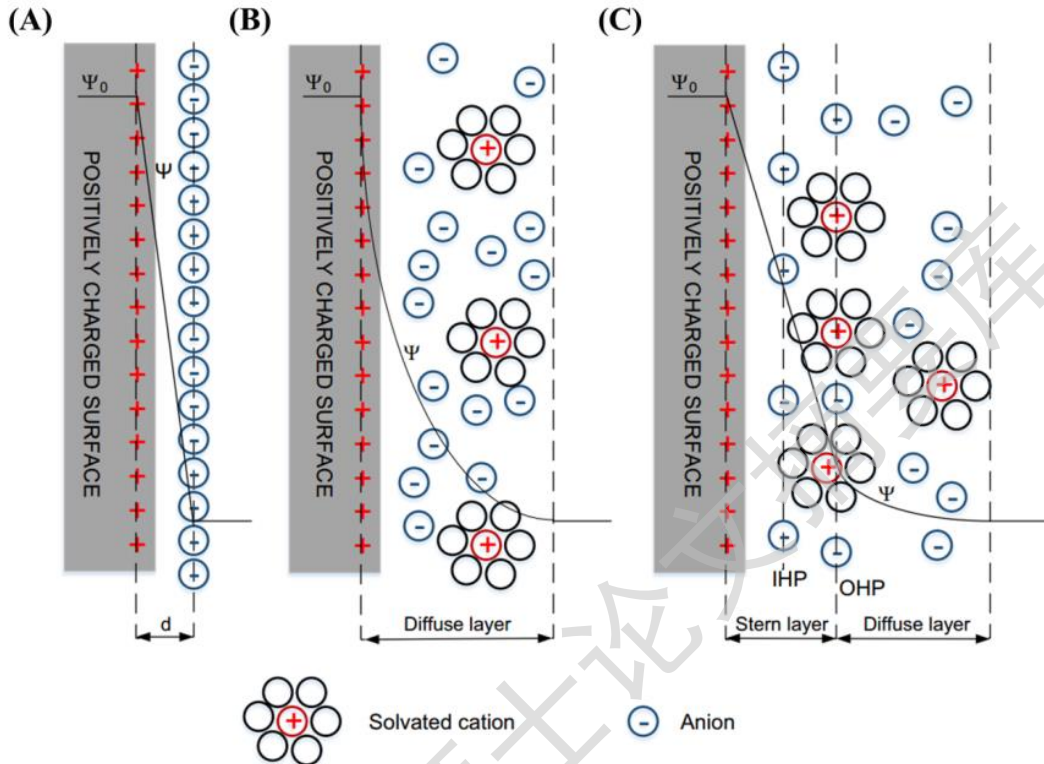


图 1-4 双电层电容模型：(A) Helmholtz 模型；(B) Gouy-Chapman 模型；(C) Stern 模型。

目前双电层电容器已经实现了商业化应用。其储能原理主要基于 Helmholtz 在 1853 年所描述的双电层理论：在电极和电解液界面之间的表面上，正、负离子被分别吸附形成双电层。这个电容模型后来被 Gouy、Chapman 和 Stern 改进，如图 1-4 所示，其中 Ψ 指电位， Ψ_0 指电极电位，IHP 指内亥姆霍兹面，OHP 指在 Stern 模型中解释的外亥姆霍兹面^[13]。

Helmholtz 模型理论是对双电层界面处的空间电荷分布进行最简单的近似建模。固态电子导体上的电荷被 d 处的反离子中和，其中 d 指导体表面到离子中心的距离。这个理论认为刚性层平衡来自固态电子导体内的电荷。然而，Helmholtz 模型却不能充分解释所有发生的现象。Gouy 认为虽然等量的反离子电荷出现在围绕带电固体的液体中，但却并不是刚性地附着到带电固体表面。溶液中的这些离子倾向于扩散到液相中，直到通过它们的离开所建立的反电位限制了这种趋

势，而且溶液中离子的动能也影响着扩散层的厚度。Gouy 和 Chapman 进一步完善了这种扩散层的理论，并指出带电固体表面附近的离子浓度遵循玻尔兹曼分布。然而这种模式无法解释高电荷双电层，实验结果证明，其双电层的测量厚度要大于计算的厚度。

尽管 Gouy-Chapman 模型比 Helmholtz 模型接近电容器的实际情况，但仍然具有有限的数量应用。它假定离子是点电荷且可无限制接近表面。这与实际情况是有区别的。Stern 修正了 Gouy-Chapman 模型，声明离子具有有限的尺寸，因此限制了它们对表面的接近。Gouy-Chapman 模型中的第一离子处于离表面 δ 距离处，但是 Stern 模型假设在平面 δ 中可以存在特定的表面吸附离子，这被称为 Stern 层。离子在这层所谓的致密层内被电极强烈吸附。在致密层中，存在特异性吸附的离子（形成内亥姆霍兹平面）和非特异性吸附的反离子（形成外亥姆霍兹平面）。Stern 将先前的两个模型组合，给出了内部 Stern 层（如亥姆霍兹层）和外部漫射层（如 Gouy-Chapman 层）。这样就解决了 Gouy-Chapman 模型中扩散层的缺点。

1.2.1.2 赝电容器

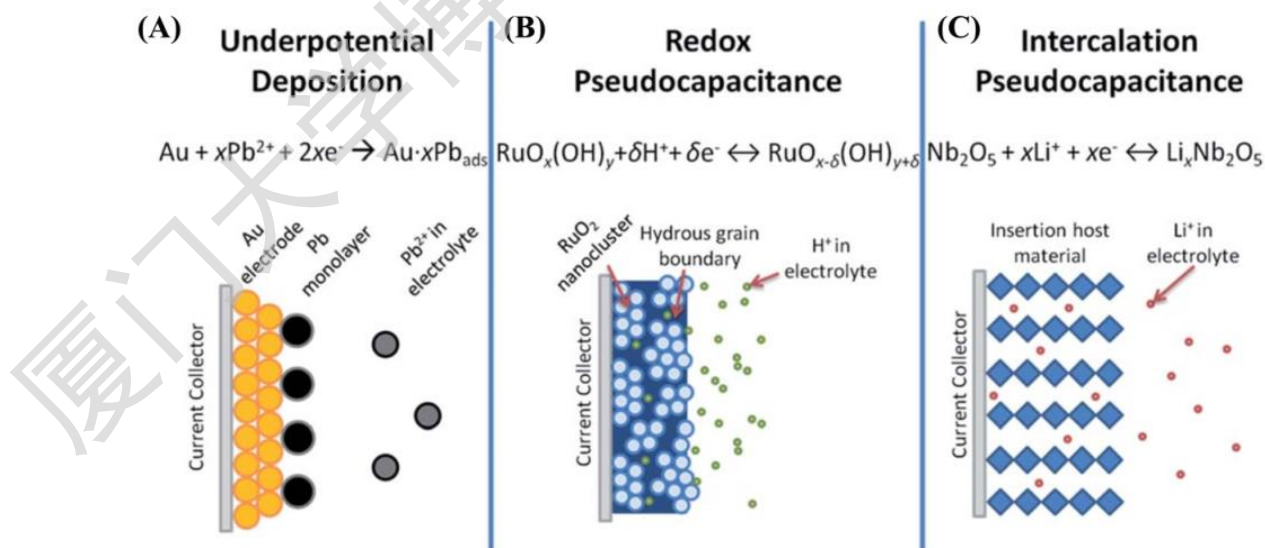


图 1-5 赝电容的氧化还原机制：(A) 欠电位沉积；(B) 氧化还原反应；(C) 插层赝电容。

除了静电作用力，如果发生快速法拉第反应，电容值能够得到更大的提升。

赝电容材料主要包括三类：过渡金属氧化物（例如 MnO_2 、 NiO 、 RuO_2 、 V_2O_5 和 TiO_2 ）、富含杂原子（例如氧、氮）的碳材料以及导电聚合物（例如聚吡咯、聚噻吩）等。而且，除电极材料外，化学吸附或者电解液中的氧化还原反应也可产生赝电容^[14]。

赝电容电极主要存在三种电荷存储机制：欠电位沉积、氧化还原反应和插层赝电容，如图 1-5 所示^[15]。虽然这三种机制的发生是由于不同的物理过程和不同类型的材料，但是却具有相似的电化学特征。赝电容材料在充放电过程中，在电极与电解质界面处或在材料内表面发生吸附/解吸过程而产生的电荷与电极电势之间具有如下关系：

$$E \sim E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{X}{1-X}\right), \quad (2)$$

$$C = \left(\frac{nF}{m}\right) \frac{X}{E}, \quad (3)$$

其中， E 指电势， R 指理想气体常数， n 指电子转移数目， T 指绝对温度， F 指法拉第常数， X 指材料表面或内部产生的电荷比例， C 指电容， m 指活性材料的质量。

对于赝电容器而言， E 对 X 的曲线并不完全是线性的，即电容并不总是恒定的，因此其电容被称为赝电容。一般来讲，赝电容是双电层电容的数倍以上。然而，由于赝电容器涉及较慢的法拉第过程，其功率性能往往较差。通常情况下，赝电容器的倍率性能要远低于双电层电容器。而且，赝电容器所表现出的电容特性更容易引起电极在充放电循环过程中的膨胀和收缩，从而导致较差的机械稳定性和较低的循环寿命。

1.2.2 电极材料

目前大多数研究集中于开发电极材料和储能装置以提高其电荷存储能力。一般来讲，电极材料应该具备高循环性、长期稳定性、高比表面积和耐电化学氧化还原。如图 1-6 所示，本文将电极材料简单分成三种：碳材料、导电聚合物以及无机电活性物质^[16]。

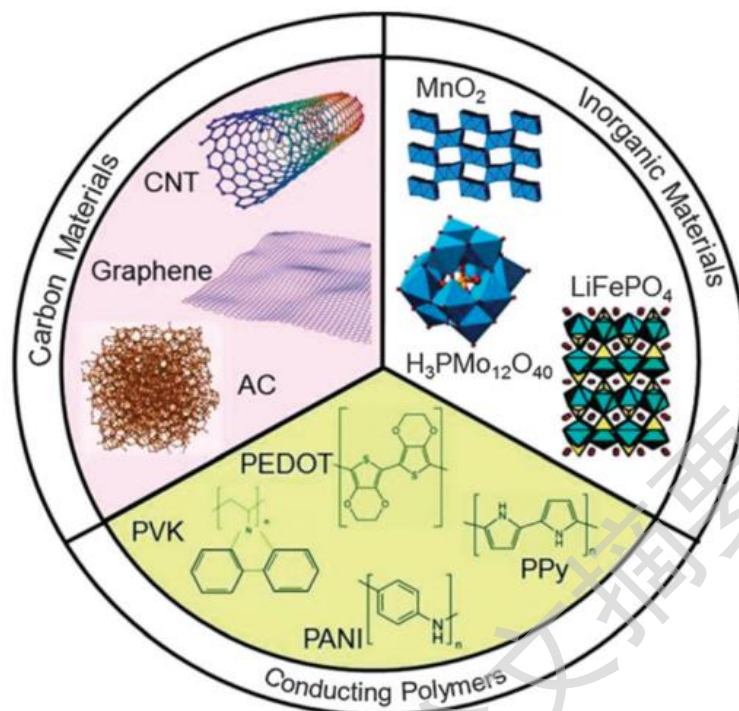


图 1-6 三类能量储存材料示意图：碳材料、导电聚合物和无机电活性物质。

1.2.2.1 碳材料

碳材料是最早被用作超级电容器的电极材料，具有非常广阔的工业化前景。碳材料的优点主要包括成本适中、资源丰富、易于获得、对环境友好、比表面积大、导电性好、孔结构可控、易与其他材料复合、化学稳定性高且温度范围广等^[17]。碳基超级电容器最接近双电层电容器。其主要在电极和电解质界面处形成电化学双电层进行储能，具有包括更高的倍率性能和更好的循环稳定性等电化学特性。影响碳材料电化学性能的主要因素包括比表面积、孔径分布、孔结构、电导率和表面官能化等，而比表面积和孔径分布是上述几个因素中最重要的因素。常见的碳材料有活性炭、碳凝胶、碳纳米管、碳纤维和石墨烯等。

1.2.2.2 导电聚合物

导电聚合物如聚苯胺、聚噻吩及其衍生物等，可以由相应的单体进行简单的氧化合成得到。其能量存储机制主要是可逆掺杂^[18]。当发生掺杂反应时，聚合物主链被氧化形成带电的极化子和双极化子；而当发生去掺杂反应时，极化子和

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库