

[Article]

DOI: 10.13208/j.electrochem.200630

Http://electrochem.xmu.edu.cn

BC/CoNi₂S₄@PPy 柔性复合电极材料的制备及电化学性能

彭思源, 杨实润, 周静红*, 隋志军, 章涛, 石易, 周兴贵
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要: 本文采用溶剂热、原位聚合和真空抽滤相结合的方法制备了用于超级电容器的细菌纤维素/镍钴硫化物/聚吡咯(BC/CoNi₂S₄@PPy)柔性电极材料, 通过 X 射线衍射、场发射扫描电镜、红外光谱、氮气吸脱附、拉伸强度和接触角表征了材料的形貌结构、组成、机械性能和亲水性, 并采用循环伏安法和恒电流充放电测试了复合材料的电化学性能。结果表明, 表面含氧官能团丰富的 BC 纤维网络结构对氧化还原活性物质 CoNi₂S₄ 的生长和导电聚合物 PPy 的分布具有引导作用, CoNi₂S₄ 均匀分布在 BC 网络中, 且 PPy 均匀包覆在 BC 纤维和 CoNi₂S₄ 纳米球表面构成具有丰富孔隙结构的三维导电网络, 使得该复合材料具有较好的机械性(抗拉强度达 28.0±0.1 MPa)、亲水性(对 6 mol·L⁻¹ KOH 的瞬间接触角为 43.6°)及良好的导电性。该电极材料在 1 A·g⁻¹ 下比电容高达 2670 F·g⁻¹, 充放电循环 10000 次后比电容的保持率为 82.73%, 且经 1000 次反复弯曲后电化学性能保持不变。此外, 将其与活性炭组成的非对称超级电容器, 在 1 A·g⁻¹ 下比电容为 1428 F·g⁻¹, 最高能量密度和功率密度分别达 49.8 Wh·kg⁻¹ 和 741.8 W·kg⁻¹。

关键词: 柔性电极材料; 细菌纤维素; 镍钴硫化物; 聚吡咯

1 引言

近年来, 柔性/可穿戴电子设备的快速发展对储能器件提出了更高的要求。超级电容器因其快速充放电、高功率密度以及循环性能良好的特点成为最有前景的储能器件之一, 因而开发具有高性能的电容器柔性电极材料成为研究热点。将柔性基底与金属氧化物/氢氧化物、导电聚合物等进行复合是提高柔性电极材料电化学性能的重要手段之一。

常见的柔性基底主要有碳布^[1]、石墨烯^[2]、碳纤维/碳纳米管^[3]和细菌纤维素^[4]等。其中, 细菌纤维素(BC)是近来备受瞩目的柔性基底材料, 它是通过发酵工艺以工业规模生产的一种纳米纤维材料, 具有高纯度、高结晶度和高机械强度, 其纤维

较静电纺丝纤维更细, 还具有良好的生物相容性及亲水性, 表面存在大量的官能团可与其他功能材料作用形成复合结构。例如, BC 纳米纤维上利用原位沉淀法制备 ZnO^[5]和 Co₃O₄^[6]纳米颗粒、采用原位聚合法在 BC 上合成聚吡咯(PPy)^[7]和聚苯胺^[8]后得到的复合材料, 作为柔性电极材料均表现出较好的电化学性能; Liu 等^[9]采用水热过滤法以 BC 为基底制备的 Co₃O₄/GN/BC 复合材料, 获得 1274.2 F·g⁻¹ 的高比电容。

另一方面, 过渡金属硫化物是继过渡金属氧化物/氢氧化物后备受学术界关注的赝电容电极材料, 尤其是镍钴硫化物(CoNi₂S₄)。因 CoNi₂S₄ 的禁带宽度更窄, 导电性能相较于过渡金属氧化物更高, 且镍和钴都存在多重价态, 具有较高的氧化还原活

引用格式: Peng S Y, Yang S R, Zhou J H, Sui Z J, Zhang T, Shi Y, Zhou X G. Preparation and electrochemical properties of BC/CoNi₂S₄@PPy flexible composites for supercapacitors. *J. Electrochem.*, 2021, 27(1): 14-25.

收稿日期: 2020-06-30, 修订日期: 2020-09-07. * 通讯作者, Tel: (86-21)64252169, E-mail: jhzhou@ecust.edu.cn
国家重点基础研究发展计划项目(No. 2014CB239702)、国家自然科学基金项目(No. 21676082)资助

性,因此其电化学性能更为优异。例如 Liu 等^[9]制备的类红毛丹二级结构 CoNi₂S₄ 纳米颗粒在 1 A·g⁻¹ 下具有 944 F·g⁻¹ 的优良比电容;Mohamed 等^[10]制备的具有空心结构的含碳 CoNi₂S₄ 纳米片,1 A·g⁻¹ 下的比电容为 1722 F·g⁻¹;Peng 等^[11]成功将 CuS 和 PPy 沉积在 BC 上制得 PPy/CuS/BC 复合材料,0.8 mA·cm⁻² 下比电容有 580 F·g⁻¹,CuS 的引入显著提高了 PPy/BC 的比电容(216 F·g⁻¹)。因此,将 CoNi₂S₄ 作为氧化还原活性物质引入 BC 基柔性电极材料,有望整体提升其电化学性能。

但是,我们前期的初步研究^[12]表明未经碳化的 BC 导电性能差,以 BC 为基底复合 CoNi₂S₄ 得到的复合材料内阻大,制约了其电化学性能。添加导电聚合物是改善复合材料的导电性能和提升电化学性能的有效手段,其中 PPy 是一种可商业化生产、具有高导电性和良好氧化还原性能的导电聚合物。研究表明,PPy 与碳纳米管^[13]、碳纤维^[14]和石墨烯^[15]等柔性基底复合后,能形成良好的协同效应,一方面提升了复合材料的导电性,另一方面柔性基底能够改善 PPy 的稳定性和倍率性能,从而提升复合材料整体的电容特性、倍率性能与循环稳定性。例如,Wang 等^[16]将 Py 聚合在解体后的 BC 上制备了核壳结构的 PPy-TOBC,制备的对称型超级电容器在 0.2 A·g⁻¹ 下具有 153 F·g⁻¹ 的比电容;Zhang 等^[17]通过在纤维素和还原氧化石墨烯的分散液中原位聚合的方法合成复合材料 CN-Fs/rGO/PPy,作为电极组装的柔性固态电容器在 0.25 mA·cm⁻² 下显示了 720 mF·cm⁻² 的比电容。因此,以 BC 作为柔性基底复合 CoNi₂S₄ 和 PPy,有望获得具有优异电化学性能的柔性复合电极材料。

本工作提出了一种溶剂热、原位聚合和真空抽滤相结合的方法,制备以 BC 为柔性基底的镍钴硫化物和聚吡咯复合电极材料。其合成过程如示意图 1 所示,首先采用溶剂热法在 BC 纤维的三维结构间原位生长 CoNi₂S₄,得到 CoNi₂S₄ 纳米球均匀分散在 BC 三维纤维结构的复合材料前驱体,然后再将 Py 单体在前驱体分散液中进行原位氧化聚合使表面均匀包覆 PPy,最后经真空抽滤得到平整均匀的片状柔性复合材料。进一步通过复合材料的结构表征和电化学性能测试,探索复合材料具有优异电化学性能的作用机制。迄今为止,尚未见以 BC 复合 CoNi₂S₄ 和 PPy 作为柔性复合电极材料及其在固态超级电容器中应用的文献报道。

本文的研究可为应用于超级电容器的高性能柔性电极材料的合成提供基础知识和指导。

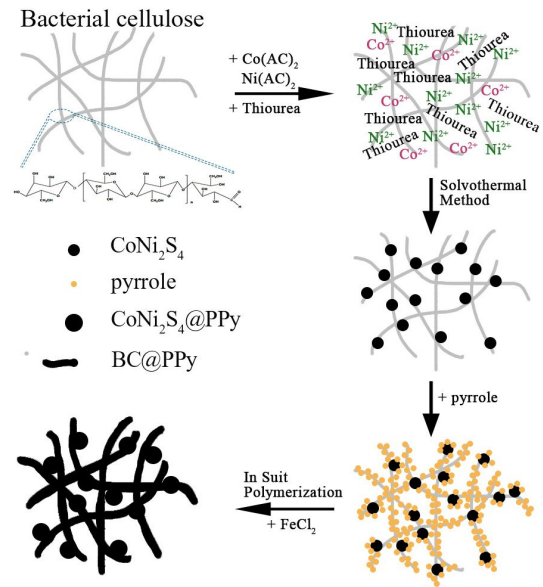


图 1 BC/CoNi₂S₄@PPy 柔性复合材料合成示意图(网络版彩图)

Figure 1 Illustration for the synthesis process of BC/CoNi₂S₄@PPy flexible composites (color on line)

2 实验

2.1 试剂与仪器

乙酸镍(AR)、硫脲(AR)购自上海凌峰化学试剂有限公司,乙酸钴(AR)购自国药化学试剂有限公司,氢氧化钾(AR)、无水乙醇(AR)购自上海泰坦科技股份有限公司,细菌纤维素(99%)购自桂林奇宏科技有限公司,吡咯(99%)购自研峰科技(北京)有限公司,超纯水(18.2 MΩ·cm,Classic UVF 制)。

采用上海辰华仪器有限公司的电化学工作站(CHI660e)对材料进行电化学性能测试。采用日本 Rigaku 公司的 D/Max2550VB/PC 型 X 射线衍射仪对复合电极材料晶体结构进行表征。采用德国 ZEISS 公司的场发射扫描电镜(Gemini SEM 500)对材料的微观形貌进行观测,并用英国 Oxford Instruments 公司的 X-max 100 型 X 射线能量色散光谱分析仪对组成进行表征。采用美国 Thermo Nicolet Corporation 公司的 Nicolette 6700 型傅里叶红外光谱仪对各样品表面可能存在的官能团进行分析。使用德国 ZWICK 公司的万能材料试验机(BZ2.5/TNIS)测试材料的抗拉强度。采用德国 Dat-

physics 公司生产的 OCA20 型接触角测量仪对电极材料的润湿性能进行表征。采用美国 Micromeritics 公司生产的 NOVA 1000 型比表面积及孔径分析仪进行 N_2 吸脱附测试,由 Brunauer-Emmett-Teller 法计算得到材料的比表面积,由 Barrett-Joyner-Halenda 法计算得到孔径分布和孔径范围 1.7 nm ~ 300 nm 的介孔体积。

2.2 柔性电极复合材料制备方法

先将 BC 与镍钴硫化物通过溶剂热法合成复合材料,然后在该复合材料表面进行原位聚合 PPy,具体制备过程如下:将 0.5 g BC 分散在 50 mL 乙二醇中制成 BC-乙二醇分散液,加入 1.2 mmol 乙酸钴,2.4 mmol 乙酸镍和 4.8 mmol 硫脲,混合搅拌 2 h 后转移至 100 mL 反应釜中于 180 °C 下反应 24 h。反应结束后冷却至室温,产物用无水乙醇和超纯水交替清洗过滤 6 次,得到 BC 与镍钴硫化物的复合材料,记为 BC/CoNi₂S₄。

将上述 BC/CoNi₂S₄ 复合材料转移至含 0.5 g 吡咯单体(BC:Py = 1:1,质量比)的 50 mL 超纯水溶液中,2 °C ~ 5 °C 下混合搅拌 1 h 后逐滴加入 50 mL 含有 3.2 mL HCl 和 3 g FeCl₃ 的水溶液进行原位聚合,持续搅拌 2 h 使其充分氧化。最后将反应液真空抽滤,用无水乙醇和超纯水交替清洗所得产物 6 次,获得的片状整体材料经冷冻 12 h 后在真空冷冻干燥机中干燥 24 h,获得的柔性复合材料记为 BC/CoNi₂S₄@PPy。

为探讨复合材料中各成分对材料整体性能的作用机制,改变了三种组分的复合顺序,制备了相应的对照材料。在 50 mL 的 BC-水分散液中加入 0.5 g 吡咯单体,相同条件下原位聚合后获得的复合材料记为 BC@PPy。将其清洗过滤后分散于 50 mL 乙二醇中,相同条件下进行镍钴硫化物的溶剂热合成,获得的复合材料记为 BC@PPy/CoNi₂S₄。

2.3 电极制备方法

2.3.1 三电极体系

将柔性复合材料裁为 1 cm × 1 cm 大小的电极,在 6 mol · L⁻¹ KOH 溶液中浸泡 6 h 后,与甘汞参比电极、铂电极组成三电极测试系统进行电化学性能表征。测试所用 BC@PPy、BC/CoNi₂S₄、BC@PPy/CoNi₂S₄ 和 BC/CoNi₂S₄@PPy 电极的质量分别为 0.0167、0.0117、0.0184 和 0.0209 g。

2.3.2 二电极体系

以活性炭作为活性物质、炭黑作为导电剂、聚

四氟乙烯作为粘连剂,按活性炭:炭黑:聚四氟乙烯 = 85:10:5 的质量比称取试剂,制得均匀浆料后用涂布法将浆料均匀涂布在 1 cm × 1 cm 的矩形泡沫镍片两面,干燥后压片得到 AC 负极电极。

以 BC/CoNi₂S₄@PPy 柔性电极作为正极 (0.0214 g)、AC 电极为负极 (0.0492 g)、6 mol · L⁻¹ KOH 溶液作为电解质、纤维纸为隔膜,组装 BC/CoNi₂S₄@PPy//AC 非对称超级电容器。

2.4 电化学表征方法

电极比容量 $C(F \cdot g^{-1})$ 计算方法如公式(1)所示:

$$C = \frac{I_m \Delta t}{\Delta V} \quad (1)$$

其中, I_m 为电流密度(A · g⁻¹), ΔV 为电压窗口电压差(V), Δt 为放电时间(s)。

能量密度($E, Wh \cdot kg^{-1}$)和功率密度($P, W \cdot kg^{-1}$)用于衡量超级电容器能否实现实际应用,可采用以下公式计算得到:

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{t} \quad (3)$$

式中, C 为比电容(F · g⁻¹), V 为电化学测试电压窗口(V), t 为放电时间(h)。

3 结果与讨论

3.1 柔性复合材料形貌与结构表征

图 2 为 BC、PPy、BC@PPy、BC/CoNi₂S₄、BC@PPy/CoNi₂S₄ 和 BC/CoNi₂S₄@PPy 的 SEM 照片及 BC/CoNi₂S₄@PPy 不同区域的 EDS 能谱图。可以看到,BC 为直径约 15 nm、长径比超过 1000 的纳米纤维相互交错形成三维网络结构。PPy 为 50 ~ 500 nm 大小不一的颗粒,呈无规则团聚状态。图 2C 可以看到,Py 于 BC 表面原位聚合得到 BC@PPy,PPy 在 BC 表面形成了良好的包覆,BC 纤维直径增大到了约 95 nm,且未观察到散落的 PPy 颗粒。这归因于原位聚合过程中,BC 纤维表面富含的 -OH 和 Py 的 -NH- 之间可形成氢键,因此对 Py 的聚合具有导向作用,聚合得到的 PPy 定向包覆在 BC 纤维表面,避免了 PPy 团聚体颗粒的出现。Wang 等^[16] 制备 PPy-TOBC 时同样发现 BC 与 Py 间形成的氢键可引导 Py 沿纤维分布形成 PPy 均匀包覆;Müller 等^[7] 考察 BC 存在时的 Py 聚合,也得到了相似的包覆结构。采用溶剂热法制备得到的 BC/CoNi₂S₄ 复合材料(图 2D),可以观察到直

径约 300 nm 的 CoNi₂S₄ 纳米球均匀地分布在 BC 三维网络内部并与 BC 纤维紧密结合,形成了类似于蛛网的诱捕结构。这是由于 CoNi₂S₄ 合成过程中,镍和钴首先以离子形式均匀分散在 BC-乙二醇分散液中,在 180 °C 溶剂热过程中,镍离子和钴离子与硫脲反应生成 CoNi₂S₄ 晶体,进一步生长成 CoNi₂S₄ 纳米球,并均布在 BC 纤维悬浮液中。后续的真空气抽滤过程中,压差作用下 BC 纤维交错织构成平整的整体片状材料,CoNi₂S₄ 纳米球则均匀分布包埋于纤维交织而成的空隙。多孔纳米球在纤维织构间起了一定的架桥作用,有助于提高复合材料整体的机械性能,这可以从下文中表 1 的机械性能数据得到印证。

在 BC 先与 PPy 复合再溶剂热法生长 CoNi₂S₄ 得到的复合材料 BC@PPy/CoNi₂S₄ 中,可以看到 PPy 均匀包覆在 BC 表面,但进一步溶剂热法合成 CoNi₂S₄ 后,生成了大量无规则的棒状颗粒,大小不一,分散在 BC@PPy 纤维网络中。而 BC 首先与 CoNi₂S₄ 复合后再原位聚合 PPy 得到的 BC/CoNi₂S₄@PPy 中,BC 纤维和 CoNi₂S₄ 纳米球表面都被 PPy 均匀包覆,纤维和纳米球的直径均增大,也未观察到散落的 PPy 颗粒。由图 2G 的 EDS 谱图可以看到,纳米球的主要组成为 C、N、Co、Ni、S 元素,这说明 CoNi₂S₄ 纳米球表面包覆了 PPy;而纤维处的主要组成为 C、O 和 N 元素,表明纤维是由 BC(主要组成元素为 C 和 O)表面包覆 PPy(主

要组成元素为 C 和 N)构成的。这表明原位聚合后 PPy 成功包覆在 BC 纤维及 CoNi₂S₄ 纳米球表面。

图 3 给出了制备的两种柔性复合材料及其前体的 XRD 图谱。可以看到,BC 在 2 θ 为 14.26°、16.63°和 22.53°出现了明显的特征峰,分别对应于高结晶度的 I 型纤维素的(110)、(110)和(200)特征衍射峰^[18]。PPy 仅在 26°附近出现一个宽衍射峰,对应(200)晶面,代表了周期性垂直于聚合物链基团所产生的衍射峰^[9]。两者复合后的 BC@PPy 的 XRD 谱图则表现为 BC 与 PPy 特征峰的叠加峰,在 13.8°、22.6°和 26°均出现较弱衍射峰。将 BC/CoNi₂S₄、BC@PPy/CoNi₂S₄ 和 BC/CoNi₂S₄@PPy 与 CoNi₂S₄ 标准卡片(PDF#24-033)进行对比,可以看到,三个样品均在 26.68°、31.32°、38.14°、50.34°和 55.04°处出现了归属于 CoNi₂S₄ 的(110)、(220)、(311)、(511)和(440)晶面的特征峰,表明虽然样品复合顺序不一样,但生成的镍钴硫化物的晶体结构一致。其中 BC@PPy/CoNi₂S₄ 和 BC/CoNi₂S₄@PPy 的形貌(如图 3E 和 2F 所示)差异很大,但两者的组成及晶体结构非常接近。

图 4 给出了复合材料及相应前体的红外图谱。可以看到,BC 在 3402 cm⁻¹ 处有一个属于 O-H 伸缩振动峰的宽峰,在 2918 cm⁻¹ 有代表脂肪族 C-H 的不对称伸缩振动峰,在 1134 cm⁻¹ 对应 C-O 非对称端的延伸,1094 cm⁻¹ 处强而锐的条带峰是 BC 的 C-O-C 耦合裂分振动引起的。BC/CoNi₂S₄ 的

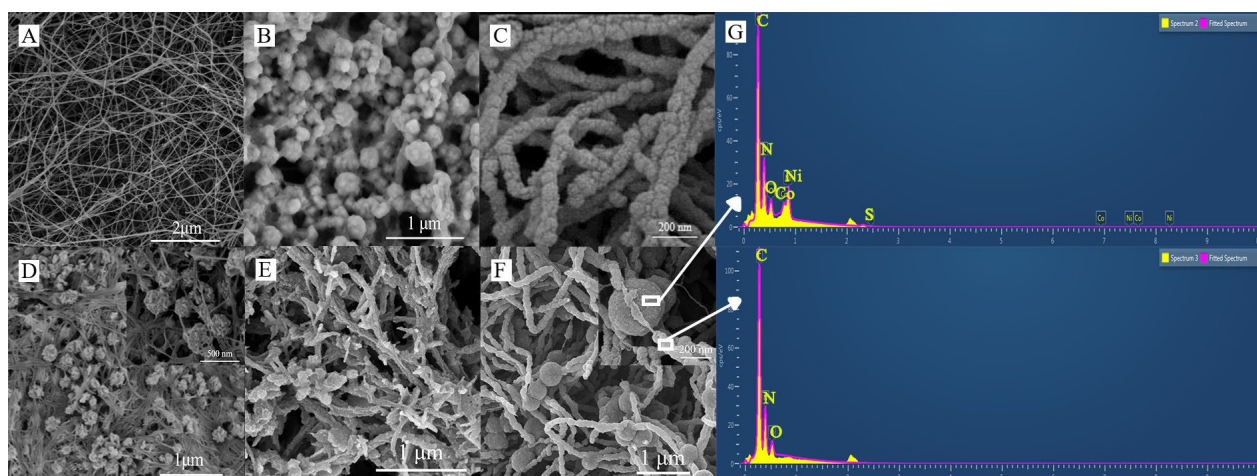


图 2 复合材料及相应前体的 SEM 图片及 EDS 谱图:BC(A)、PPy(B)、BC@PPy(C)、BC/CoNi₂S₄(D)(插图为放大图)、BC@PPy/CoNi₂S₄(E)、BC/CoNi₂S₄@PPy(F),(G)为 F 相应区域的 EDS 谱图。(网络版彩图)

Figure 2 SEM images of BC (A), PPy (B), BC@PPy (C), BC/CoNi₂S₄ (D), BC@PPy/CoNi₂S₄ (E), BC/CoNi₂S₄@PPy (F) and EDS spectra (G) for the selected areas in (F). (color on line)

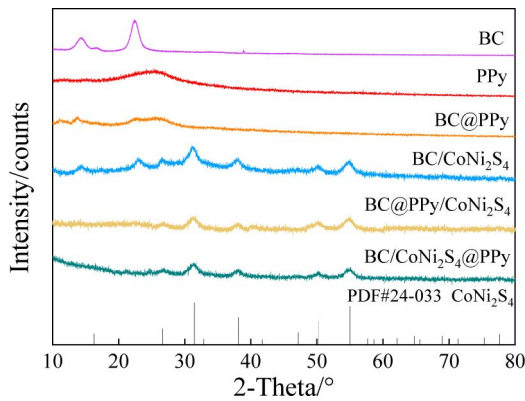


图 3 复合材料及相应前体的 XRD 谱图。(网络版彩图)

Figure 3 XRD patterns of the flexible composites and their precursors. (color on line)

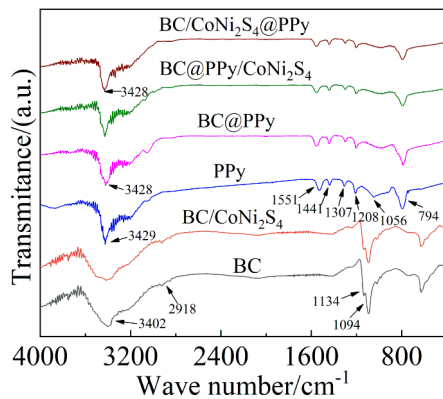


图 4 复合材料及相应前体的 FT-IR 谱图。(网络版彩图)

Figure 4 FT-IR spectra of the flexible composites and their precursors. (color on line)

图谱与 BC 几乎一致,说明 CoNi_2S_4 的引入未破坏 BC 的表面化学结构,与在 SEM 照片观察到的 CoNi_2S_4 纳米球主要镶嵌在 BC 的纤维网络交织的空隙中的现象相吻合。含 PPy 复合材料的红外光谱均出现了在 3429 cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动峰, 794 cm^{-1} 处由平面外的 C-H 环变形产生的特征峰,

1056 cm^{-1} 处由平面内的 N-H 变形振动峰, 1208 cm^{-1} 处的吡咯环上的伸缩振动峰, 1307 cm^{-1} 处由平面内的 C-H 和 C-N 的变形产生的特征峰,且 1551 和 1441 cm^{-1} 处的特征峰相较于纯 PPy 的谱图有明显的蓝移。吡咯环中的 N-H 和 BC 表面的 -OH 基团形成了具有较强相互作用的氢键是造成这些谱带的移动的主要原因,这同时也避免了 Py 在聚合过程中出现大面积团聚现象。BC@PPy、BC@PPy/ CoNi_2S_4 和 BC/ CoNi_2S_4 @PPy 的光谱均表现出 PPy 的特征峰,表明 PPy 成功包覆于 BC 表面,且 CoNi_2S_4 的引入不影响 PPy 的聚合过程,这一结论与 SEM 和 XRD 表征结果一致。

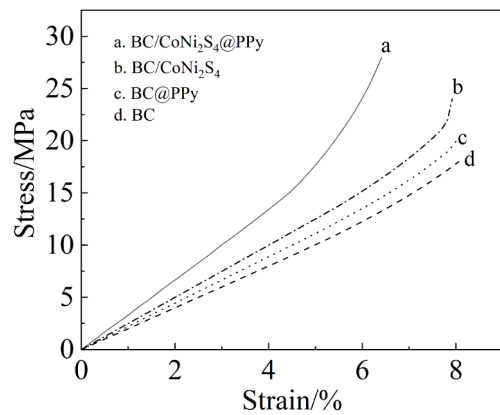


图 5 复合材料及柔性基底的应力-应变曲线图

Figure 5 Tensile stress-strain curves of flexible composites and substrate

3.2 柔性复合材料的物理性能

图 5 为 BC、BC@PPy、BC/ CoNi_2S_4 以及 BC/ CoNi_2S_4 @PPy 柔性复合电极材料的应力-应变曲线图。结合表 1 的机械性能参数可知,引入 PPy 和 CoNi_2S_4 均提高了 BC 的力学性能, CoNi_2S_4 提高效果尤为明显,且四种样品均为非脆性断裂。可知

表 1 柔性基底及柔性复合电极材料的拉伸性能

Table 1 The tensile properties of flexible substrate and composites

Sample	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Elongation at break/%
BC	18.0 ± 0.1	3.3 ± 0.1	8.06 ± 0.02
BC/ CoNi_2S_4	23.0 ± 0.1	10.0 ± 0.2	7.92 ± 0.02
BC@PPy	20.0 ± 0.1	5.6 ± 0.1	8.01 ± 0.02
BC/ CoNi_2S_4 @PPy	28.0 ± 0.1	11.1 ± 0.3	6.41 ± 0.02

BC 作为柔性基底显著改善了 PPy 和 CoNi₂S₄ 的力学性能,解决了二者成膜性差的问题。CoNi₂S₄ 和 PPy 的引入对复合材料的抗拉强度和弹性模量的提高效果明显,同时还可保持优良的柔韧性,见图 6G-J,BC/CoNi₂S₄@PPy 可任意角度弯曲。

将 6 mol·L⁻¹ KOH 滴在 BC 和 BC/CoNi₂S₄@PPy 柔性复合材料表面进行接触角测试,如图 6 所示。图 6A-E 显示了液滴与 BC/CoNi₂S₄@PPy 样品接触测试 0~4 秒时的图像,图 6F 是 BC 样品瞬间接触角的图像。柔性电极材料的瞬间接触角为 43.6°,相比于瞬间接触角为 39.7°的 BC,复合电极的亲水性略有下降,这主要是复合电极中有一部分 BC 表面的亲水性官能团-OH 已与 PPy 的-NH-形成氢键,导致样品的亲水性减小。前人的研究结果也表明 BC 材料与导电聚合物的复合会导致 BC 基复合材料的亲水性降低^[9]。总体来说,BC/CoNi₂S₄@PPy 仍表现出良好的亲水性。

由 BC、PPy、BC@PPy、BC/CoNi₂S₄、BC@PPy/CoNi₂S₄ 和 BC/CoNi₂S₄@PPy 复合材料的 N₂ 吸附-脱附曲线图(见附图 1)可知,BC 及各复合材料的 N₂ 吸附-脱附曲线均表现为典型的 IV 型特征,且在相对压力较高的区间出现了明显的迟滞回环,表明有介孔结构存在于材料内部。由 BET 法和 BJH 法分析得到各材料的比表面积和介孔孔径如表 2 所示。BC 的比表面积为 82 m²·g⁻¹,孔径为 0.18 cm³·g⁻¹,这是由于 BC 纤维的直径仅为十余纳米,且三维结构交织产生较多孔隙,因此比表面积较大;而 PPy 聚集而成的颗粒较大,比表面积较小,为 20 m²·g⁻¹。PPy 包覆在 BC 表面后,纤维的直

径增加了数倍,但纤维交织产生的空隙仍然存在,因此 BC@PPy 的比表面积和孔隙均小幅降低。而 CoNi₂S₄ 由于本身为多孔纳米球结构,使得 BC/CoNi₂S₄ 的比表面积显著增大,较基底 BC 增加了 34%,孔隙亦显著增加。构成三元复合材料以后,其比表面积主要是由基底材料 BC 的结构决定的,BC@PPy/CoNi₂S₄ 由于不规则的 CoNi₂S₄ 暴露在表面,提供了更多的吸附位,因而比表面积略高,而 BC/CoNi₂S₄@PPy 由于 PPy 的包覆,其比表面积较 BC/CoNi₂S₄ 有所减少。同时,BC/CoNi₂S₄@PPy 较 BC@PPy/CoNi₂S₄ 具有更大的孔隙,由前文的 SEM 图可知,前者的三维结构复合材料具有更通畅的孔道结构。

3.3 BC/CoNi₂S₄/PPy 柔性复合材料的电化学性能

3.3.1 三电极体系

图 7A 给出了两种复合材料及其前体的 CV 曲线,可以看到 BC/CoNi₂S₄@PPy 的 CV 曲线所包含面积最大且氧化还原特征峰明显,而 BC@PPy/CoNi₂S₄ 的 CV 曲线虽然同样存在明显的氧化还原峰,但其包含的面积却大大减少;BC@PPy 氧化还原峰不明显,其 CV 曲线包含的面积也更小,而 BC/CoNi₂S₄ 的 CV 曲线中虽氧化还原峰明显,但包含面积最小。BC 基底引入 CoNi₂S₄ 虽在理论上可以增加氧化还原反应,但由于 BC 的导电性差,导致 BC/CoNi₂S₄ 的比电容非常低;BC 基底引入 PPy 后,由于 PPy 包覆了 BC 纤维形成导电网络结构,其高导电性和氧化还原性使 BC@PPy 复合材料的电化学性能有了显著的

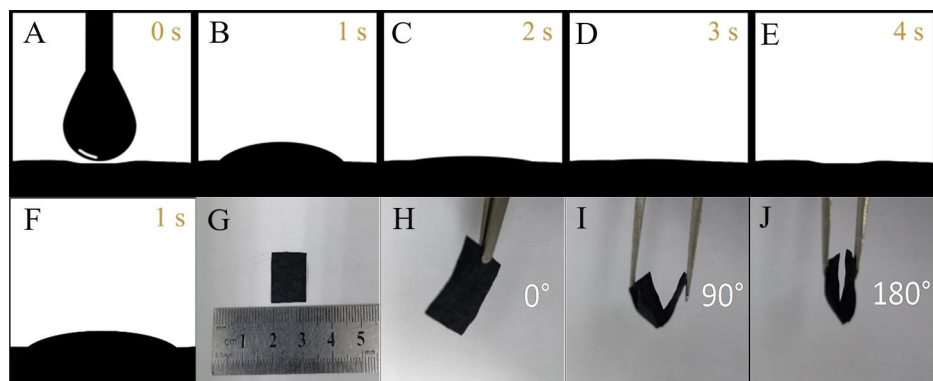


图 6 亲水性能测试:(A-E)BC/CoNi₂S₄@PPy 和(F)BC;(G-J)BC/CoNi₂S₄@PPy 不同弯曲角度的数码照片

Figure 6 Hydrophilic test results BC/CoNi₂S₄@PPy(A-E) and BC(F). (G-J): Digital photographs of BC/CoNi₂S₄@PPy with different bending angles

表 2 复合材料及前体的比表面积及孔结构参数

Table. 2 Specific surface area and pore volume of composites and their precursors

Sample	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
BC	82.3	0.18
PPy	19.8	0.07
BC@PPy	78.5	0.16
BC/CoNi ₂ S ₄	109.8	0.21
BC@PPy/CoNi ₂ S ₄	83.7	0.18
BC/CoNi ₂ S ₄ @PPy	80.2	0.20

提高。

从 XRD(图 3)和 FTIR(图 4)以及热稳定测试(见附图 2)结果可知,两种不同复合顺序得到的三元复合材料的组成、含量和晶体结构都非常接近,但图 7A 可以发现二者的电化学性能却差异极大。这是由于 BC@PPy/CoNi₂S₄ 中引入的氧化还原活性物质 CoNi₂S₄ 在 BC@PPy 表面无序堆积,相互之间没有电子传输的通道,无法充分利用,因此虽然 BC@PPy/CoNi₂S₄ 的 CV 曲线存在氧化还原峰,但其包围的面积却并不大,即电化学性能不佳;与之相反,从 3.1 和 3.2 表征结果可知,BC/CoNi₂S₄@PPy 中的 CoNi₂S₄ 纳米球均匀地分布在 BC 的三维网络内部并与 BC 纤维紧密结合,且 BC 和 CoNi₂S₄ 表面均匀地包覆了一层导电的 PPy。由于 BC 纵横交错的纤维网络与 CoNi₂S₄ 纳米球紧密相连,并形成了具有足够机械强度和柔韧性的电极材料,而通过原位聚合则在所有的纤维和 CoNi₂S₄ 纳米微球表面均匀地包覆了一层导电聚合物。因此在充放电过程中,在 CoNi₂S₄ 纳米球上发生的氧化还原反应的电子和离子可以通过依附于 BC 纤维三维网络所形成的 PPy 导电网络快速地传递,同时 BC/CoNi₂S₄@PPy 复合材料较大的比表面积和大量的介孔孔隙结构也给电解液离子的扩散和迁移提供了有利的通道,因此大大提高了 BC/CoNi₂S₄@PPy 作为柔性电极的电化学性能。

由图 7B 可以看到,四个样品的放电曲线均非完全的直线,说明其电容均由双电层电容和赝电容共同组成。计算得 BC/CoNi₂S₄@PPy 的比电容最高,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下为 $2670 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,远高于不同复合顺序得到的 BC@PPy/CoNi₂S₄ ($1877 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)以及他们各自的前体 BC@PPy ($420 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)和 BC/CoNi₂S₄

($173 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)。这是两种复合材料中各组元之间相互作用不同造成的,结合 3.1 和 3.2 的表征结果可知,CoNi₂S₄ 表面无 PPy 覆盖的 BC@PPy/CoNi₂S₄ 样品中 CoNi₂S₄ 的氧化还原性能无法充分利用,而 BC 和 CoNi₂S₄ 被 PPy 全包覆形成了三维导电网络的 BC/CoNi₂S₄@PPy 能够更好地利用具有高氧化还原活性的 CoNi₂S₄ 和高导电性的 PPy 间的协同效应,因而拥有较高比电容,这一结论与 CV 曲线的讨论相符。由图 7C 可以看到,大电流密度下比容量显著降低,这归因于电流密度增加后,电极材料的内阻限制了电解液与电极材料之间的离子交换,使得各复合材料的比电容随电流密度的增大而减小,而 BC/CoNi₂S₄@PPy 中的三维导电网络和较大的表面积有利于离子快速交换,使其倍率性能表现最佳,在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下比电容保持率为 62.5%。

由 BC/CoNi₂S₄@PPy 在不同扫描速率下的 CV 曲线(图 7D)可以看到,随着扫描速率的增加,氧化还原峰逐渐减弱,这是由于电解液离子不能在高扫描速率下进行充分地迁移扩散,导致活性物质产生的电子不能及时传导至电解液,因而降低了氧化还原反应的速率^[20]。由图 7E 的 BC/CoNi₂S₄@PPy 复合材料在不同电流密度下的放电曲线可以看到,放电时间随电流密度增大而逐渐减小,但放电曲线仍有一定曲度,而非完全直线,表明电容仍由双电层电容和赝电容共同组成。在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下进行 10000 次恒电流充放电循环的比电容变化曲线如图 7F 所示,比电容先增加再逐渐降低,这是由于开始时电极材料中的活性物质并未被完全激活和充分利用,待进行一段时间的反应和一定次数的充放电后比电容才达最大值。循环结束时比电容保持率仍有 82.7%,拥有较好的循环稳定性,优

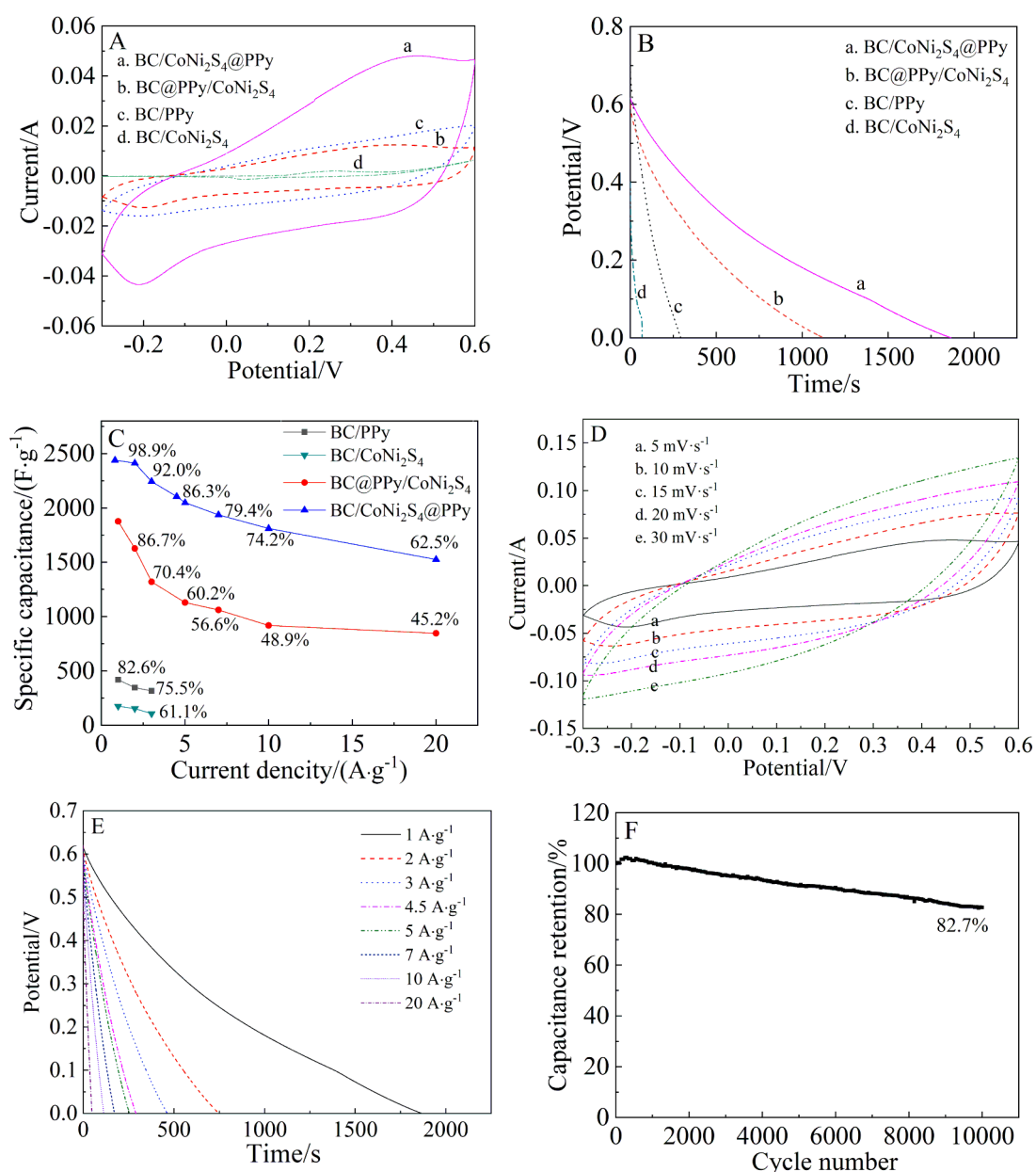


图 7 复合材料及前体的电化学性能: (A) 在 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线图、(B) 在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的放电曲线图、(C) 倍率性能图、(D) BC/CoNi₂S₄@PPy 在不同扫描速率下的 CV 曲线图、(E) BC/CoNi₂S₄@PPy 不同电流密度下的放电曲线图、(F) BC/CoNi₂S₄@PPy 的 10000 次充放电循环测试图。(网络版彩图)

Figure 7 Electrochemical performances of composites and their precursors: (A) Cyclic voltammograms, (B) Discharge curves and (C) Capacitance plots at different current densities for BC@PPy, BC/CoNi₂S₄, BC@PPy/CoNi₂S₄ and BC/CoNi₂S₄@PPy. (D) Cyclic voltammograms of BC/CoNi₂S₄@PPy at different scanning rates; (E) Discharge curves of BC/CoNi₂S₄@PPy at different current densities and (F) cycling stability of BC/CoNi₂S₄@PPy. (color on line)

于大部分文献报道的 BC 基柔性电极材料^[8,11,18,21]。

图 8 为两种复合材料及其前体的 Nyquist 图, 均由低频区的斜线和高频区的圆弧两部分组成, 表明各复合材料均具有较好的电容特性。图中 x 轴上的截距代表溶液电阻, 主要与活性材料的内

阻、电解液的内阻和电极材料/电解液界面的接触电阻有关, BC@PPy、BC/CoNi₂S₄、BC@PPy/CoNi₂S₄ 和 BC/CoNi₂S₄@PPy 的截距分别为 0.74、5.8、0.31 和 0.28Ω 。可以看到, 引入 PPy 的三个样品的溶液电阻值远低于未引入 PPy 的 BC/CoNi₂S₄ 样品的内

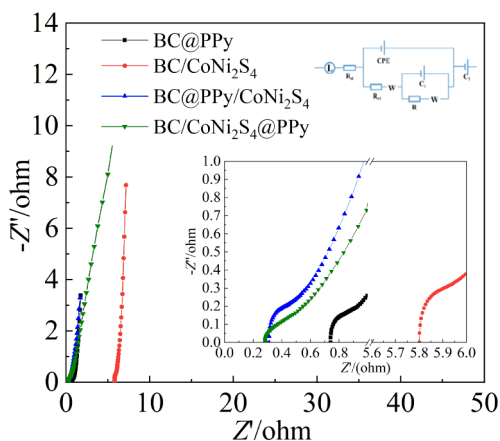


图 8 复合材料及前体的电化学阻抗谱图,插图为高频区的放大图和等效电路图。(网络彩图版)

Figure 8 Nyquist plots of composites and their precursors. The insets show the enlarged Nyquist plots at high frequency region (bottom) and equivalent circuit (top). (color on line)

阻,其中 $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy$ 的内阻最低,这表明 PPy 包覆在 BC 纤维和 CoNi_2S_4 纳米球表面形成的三维导电网络,有利于电子和离子的快速传输和移动。根据图中的圆弧直径拟合得到 $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy$ 的内阻为 0.26Ω ,小于 $\text{BC}@PPy$ 、 $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4$ 和 $\text{BC}@PPy/\text{CoNi}_2\text{S}_4$ 的 0.84 、 0.76 和 0.79Ω ,表明其拥有最小传质内阻,证明了 $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy$ 复合材料的 PPy 均匀包覆和三维多孔结构显著降低了柔性电极的传质内阻。低频区线性部分的斜率表示 Warburg 阻抗的大小,与电解液离子的扩散行为有关。图 8 中四种样品的低频区斜率均较大,表明四种材料均具有较理想的电解液扩散行为。阻抗测试结果进一步表明, $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy$ 复合材料的三维多孔导电网络结构和良好的亲水性使其具有较小的电阻。

$\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy$ 电极弯曲 0、500 和 1000 次后在 $15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下测得的 CV 曲线如图 9 所示。可以看到该材料在 1000 次弯曲后, CV 曲线的积分面积和几何形状都未发生明显改变。可见该柔性复合材料经多次弯曲后仍可维持较好的倍率性能和可逆性。

3.3.2 二电极体系

为进一步考察 $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy$ 复合材料作为柔性电极材料在超级电容器中的应用,组装了 $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy//AC$ 非对称超级电容器并进行电化学测试,结果如图 10 所示。由图 10A 可以看

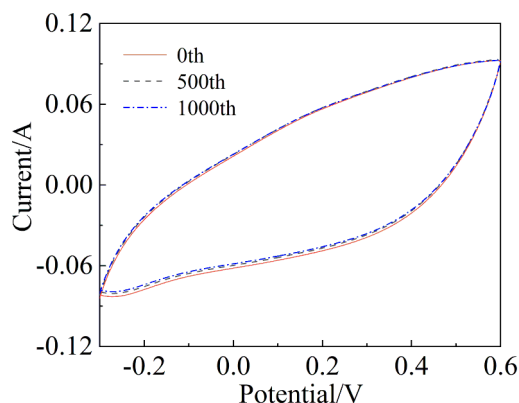


图 9 $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy$ 柔性复合材料在 $15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下不同弯曲次数的 CV 曲线。(网络版彩图)

Figure 9 CV curves of $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy$ with different bending times at $15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (color on line)

到其工作电压扩展到 1.6 V , CV 曲线出现氧化还原峰,表现出法拉第电容特性。在 $0 \sim 1.6 \text{ V}$ 电压范围内进行恒电流充放电测试,由图 10B 可以看到放电曲线为近似直线的曲线,表明 $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy//AC$ 非对称超级电容器的电容构成包括双电层电容和赝电容。计算得到该非对称超级电容器在电流密度为 1 、 2 、 3 、 5 、 7 和 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容分别为 1427.9 、 1183.8 、 1064.8 、 910.0 、 800.4 和 $664.0 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,如图 10C 所示,电流密度增大到 10 倍时,比电容保持率为 46.5% 。图 10D 为该非对称超级电容器的交流阻抗测试,通过 x 轴截距和圆弧直径的拟合,可以得到与活性材料相关的内阻为 0.32Ω ,传质相关内阻为 0.57Ω ,表明该超级电容器具有较小的内阻。图 10E 为该超级电容器能量密度和功率密度图,可以看到功率密度 $741.8 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下能量密度最高可达 $49.8 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,归因于 $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy$ 的高电化学活性和非对称超级电容器的高工作电压,优于 Wu 等^[8]制备的 $\text{NiCo-LDH}/\text{PANI}/\text{B}/\text{N-CBC}/\text{CC}$ ($828.9 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下能量密度为 $47.3 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 Luo 等^[18]制备的 $\text{BC}/\text{GE}/\text{PANI}-2$ ($200 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下能量密度为 $14.2 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$),且 5000 次充放电循环后比电容保持率为 82.9% (图 10F),表明本文研究的 $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy$ 作为柔性电极材料具有较好的应用前景。

4 结 论

采用溶剂热、原位聚合和真空抽滤相结合的方法成功制备了 $\text{BC}/\text{CoNi}_2\text{S}_4@PPy$ 柔性复合材料,

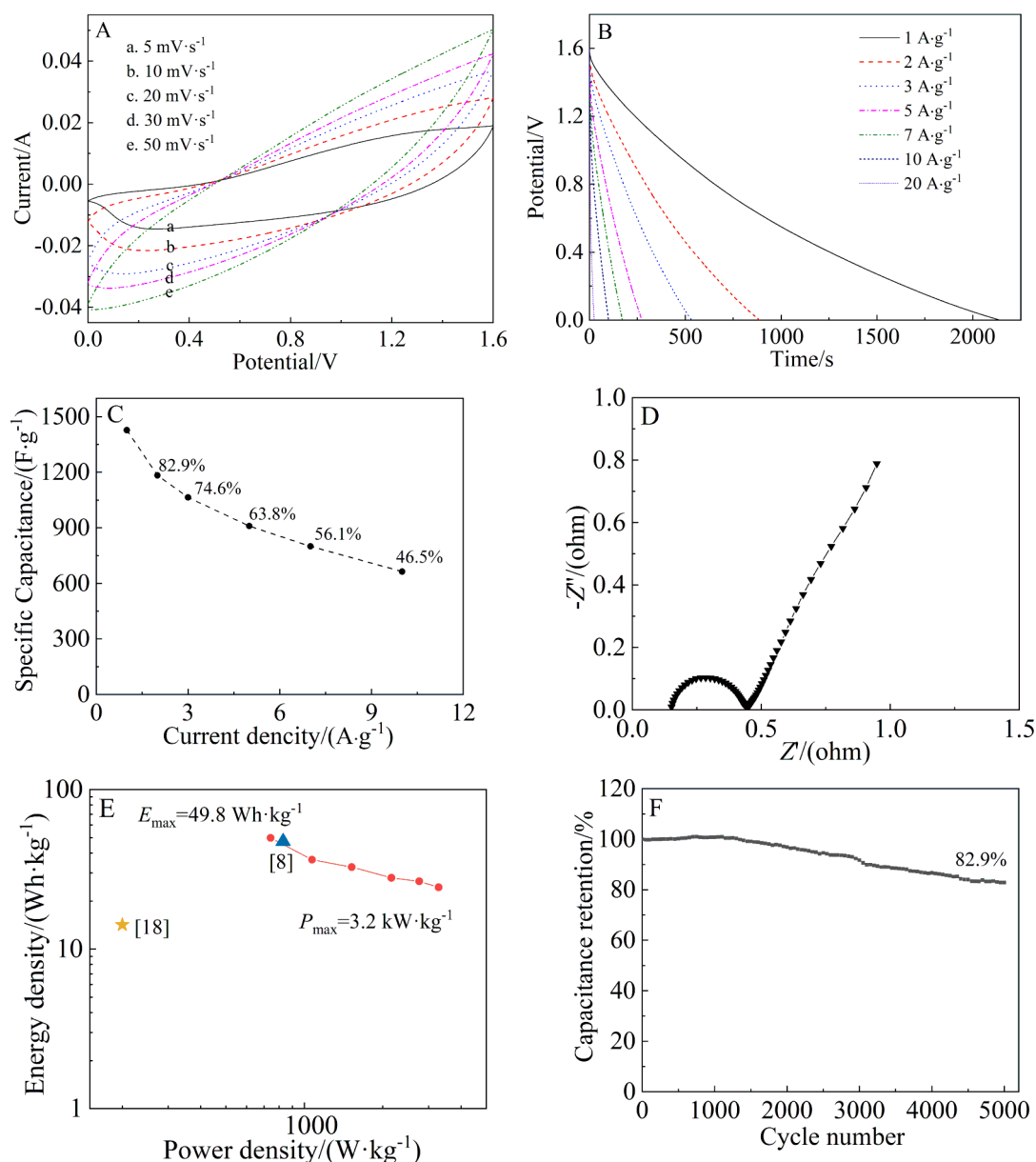


图 10 BC/CoNi₂S₄@PPy//AC 非对称超级电容器: (A) 在不同扫描速率下的 CV 曲线图, (B) 在不同电流密度下的放电曲线图, (C) 倍率性能图, (D) 电化学阻抗图, (E) 能量密度-功率密度图, (F) 5000 次充放电循环测试图。(网络版彩图)

Figure 10 BC/CoNi₂S₄@PPy//AC: (A) Cyclic voltammograms at different scanning rates, (B) Discharge curves at different current densities, (C) Capacitance at different current densities, (D) Nyquist plots, (E) Ragone plots and (F) Capacitance at different times of charge-discharge. (color on line)

PPy 均匀包覆在 CoNi₂S₄ 纳米颗粒匀布的 BC 纤维三维网络上, 形成了多孔三维导电网络复合结构, 具有优良的柔韧性、亲水性、优异的电化学性能和循环稳定性能。1 A·g⁻¹ 下比电容达 2670 F·g⁻¹, 20 A·g⁻¹ 下比电容保持率为 62.5%, 充放电循环 10000 次后比电容的保持率为 82.7%, 且经 1000 次反复弯曲后电化学性能保持不变。在以活性炭为负极的二电极系统中获得了较高的能量密度、功率密度和

较好的循环稳定性, 具有较好的应用潜力。

Supporting Information

Additional information as noted in text. This material is available free of charge via the internet at <http://electrochem.xum.edu.cn>.

参考文献(References):

[1] Shi H M, Wen G L, Nie Y, Zhang G H, Duan H G. Flexi-

- ble 3D carbon cloth as a high-performing electrode for energy storage and conversion[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(9): 5261-5285.
- [2] Dai C L, Sun G Q, Hu L Y, Xiao Y K, Zhang Z P, Qu L T. Recent progress in graphene-based electrodes for flexible batteries[J]. *InfoMat*, 2020, 2(3): 509-526.
- [3] Luo Y, Wu P C, Li J W, Yang S C, Wu K L, Wu J N, Meng G H, Liu Z Y, Guo X H. Self-supported flexible supercapacitor based on carbon fibers covalently combined with monoaminophthalocyanine[J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 391: 123535.
- [4] Ye J B, Guo L X, Zheng S S, Feng Y J, Zhang T T, Yang Z C, Yuan Q S, Shen G P, Zhang Z. Synthesis of bacterial cellulose based SnO₂-PPy nanocomposites as potential flexible, highly conductive material[J]. *Mater. Lett.*, 2019, 253: 372-376.
- [5] Pirsas S, Shamusy T, Kia E M. Smart films based on bacterial cellulose nanofibers modified by conductive polypyrrole and zinc oxide nanoparticles[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, 135(33-34): 46617.
- [6] Liu R, Ma L N, Huang S, Mei J, Li E Y, Yuan G H. Large areal mass and high scalable and flexible cobalt oxide/graphene/bacterial cellulose electrode for supercapacitors[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(50): 28480-28488.
- [7] Müller D, Rambo C R, Recouvreux D O S, Porto L M, Barra G M O. Chemical *in situ* polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers[J]. *Synth. Met.*, 2011, 161(1-2): 106-111.
- [8] Wu H, Zhang Y N, Yuan W Y, Zhao Y X, Luo S H, Yuan X W, Zheng L X, Cheng L F. Highly flexible, foldable and stretchable Ni-Co layered double hydroxide/polyaniline/bacterial cellulose electrodes for high-performance all-solid-state supercapacitors[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(34): 16617-16626.
- [9] Liu P, Sui Y W, Wei F X, Qi J Q, Meng Q K, Ren Y J, He Y Z. One-step hydrothermal synthesis of CoNi₂S₄ for hybrid supercapacitor electrodes[J]. *Nano*, 2019, 14(7): 1950088.
- [10] Li L, Lou Z, Han W, Chen D, Jiang K, Shen G Z. Highly stretchable micro-supercapacitor arrays with hybrid MWCNT/PANI electrodes[J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2017, 2(3): 1600282.
- [11] Peng S, Fan L L, Wei C Z, Liu X H, Zhang H W, Xu W L, Xu J. Flexible polypyrrole/copper sulfide/bacterial cellulose nanofibrous composite membranes as supercapacitor electrodes[J]. *Carbohydr. Polym.*, 2017, 157: 344-352.
- [12] Yang S R(杨实润). Preparation and electrochemical performance of the nickel cobalt sulfide as supercapacitor electrode material[D]. East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2018.
- [13] Mao X L, Xu J H, He X, Yang W Y, Yang Y J, Xu L, Zhao Y T, Zhou Y J. All-solid-state flexible micro-supercapacitors based on reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotube composite electrodes[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 435: 1228-1236.
- [14] Mykhailiv O, Imierska M, Petelcyc M, Echegoyen L, Plonska-Brzezinska M E. Chemical versus electrochemical synthesis of carbon nano-onion/polypyrrole composites for supercapacitor electrodes[J]. *Chem.-Eur. J.*, 2015, 21(15): 5783-5793.
- [15] Wu X M, Lian M. Highly flexible solid-state supercapacitor based on graphene/polypyrrole hydrogel[J]. *J. Power Sources*, 2017, 362: 184-191.
- [16] Wang F, Kim H J, Park S K, Kee C D, Kim S J, Oh I K. Bendable and flexible supercapacitor based on polypyrrole-coated bacterial cellulose core-shell composite network[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2016, 128: 33-40.
- [17] Zhang Y H, Shang Z, Shen M X, Chowdhury S P, Ignaszak A, Sun S H, Ni Y H. Cellulose nanofibers/reduced graphene oxide/polypyrrole aerogel electrodes for high-capacitance flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, 7(13): 11175-11185.
- [18] Luo H L, Dong J J, Zhang Y, Li G, Guo R S, Zuo G F, Ye M D, Wang Z R, Yang Z W, Wan Y Z. Constructing 3D bacterial cellulose/graphene/polyaniline nanocomposites by novel layer-by-layer, *in situ*, culture toward mechanically robust and highly flexible freestanding electrodes for supercapacitors[J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, 334: 1148-1158.
- [19] Qian T, Yu C F, Wu S S, Shen J. A facile prepared polypyrrole-reduced graphene oxide composite with a crumpled surface for high performance supercapacitor electrodes[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(22): 6539-6542.
- [20] Lv X D, Li G H, Pang Z Y, Li D W, Lei L, Lü P F, Mush-taq M, Wei Q F. Fabricate BC/Fe₃O₄@PPy 3D nanofiber film as flexible electrode for supercapacitor application [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2018, 116: 153-160.
- [21] Peng S, Xu Q, Fan L L, Wei C Z, Bao H F, Xu W L, Xu J. Flexible polypyrrole/cobalt sulfide/bacterial cellulose composite membranes for supercapacitor application[J]. *Synth. Met.*, 2016, 222: 285-292.

Preparations and Electrochemical Properties of BC/CoNi₂S₄@PPy Flexible Composites for Supercapacitors

Si-Yuan Peng, Shi-Run Yang, Jing-Hong Zhou*, Zhi-Jun Sui,
Tao Zhang, Yi Shi, Xing-Gui Zhou

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Flexible supercapacitor is one of the most promising energy storage devices for portable and wearable electronic products due to its advantages of high power density, fast charging and long cycle life. Therefore, self-supporting flexible electrode materials with high performance have attained more and more attention both in academia and in industry recently. In this work, using bacterial cellulose (BC) as a flexible substrate, the bacterial cellulose/nickel-cobalt sulfide@polypyrrole (BC/CoNi₂S₄@PPy) flexible composites with three-dimensional porous network and good conductivity were prepared by a combined solvothermal-*in-situ* polymerization-vacuum filtration method. The samples were characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectrometry, N₂ physisorption, tensile strength and contact angle measurements. Their electrochemical performances were tested by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge testing and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the three-dimensional porous network of BC fibers with rich oxygen-containing surface groups play a guiding role in the growth of the redox active material CoNi₂S₄ and the distribution of conductive polymer PPy, resulting in uniformly distributed CoNi₂S₄ nanospheres in the network of BC fibers, both coated evenly with a layer of conductive PPy. The resulting BC/CoNi₂S₄@PPy composites, a three-dimensional conductive network with high porosity, displayed good mechanical property (tensile strength up to 28.0±0.1 MPa), hydrophilicity (the instantaneous contact angle in 6 mol·L⁻¹ KOH is 43.6°), as well as excellent electrochemical performance. The specific capacitance of the flexible BC/CoNi₂S₄@PPy was 2670 F·g⁻¹ at 1 A·g⁻¹ in a three-electrode system, and retained 82.7% after 10000 charge and discharge cycles. In addition, the electrochemical performance remained unchanged after 1000 times of repeated bending. In an asymmetric supercapacitor composed of BC/CoNi₂S₄@PPy and activated carbon, the area specific capacitance was 1428 F·g⁻¹ at 1 A·g⁻¹. The asymmetric supercapacitor achieved the maximum energy density of 49.8 Wh·kg⁻¹ and power density of 741.8 W·kg⁻¹.

Key words: flexible electrode material; bacterial cellulose; nickel-cobalt sulfide; polypyrrole