

编号：

哈尔滨工业大学

大一年度项目立项报告

项目名称： 基于纳米异质结构的柔性可穿戴超级电容器研制

项目负责人： 田辉 学号： 1190301013

联系电话 电子邮箱

专业集群： 智能装备 辅导员： 张思秋

指导教师： 亓钧雷 职称： 教授、博士生导师

联系电话 电子邮箱

院系及专业： 材料科学与工程学院

哈尔滨工业大学基础学部制表

填表日期： 2019 年 11 月 11 日

年 月 日

基于纳米异质结构的柔性可穿戴超级电容器研制

1. 立项背景

化石燃料推动了工业的发展，但现在传统化石能源枯竭问题和环境污染问题是当前人类社会面临的重大挑战。为满足人们对于可持续发展的要求，我们迫切需要发展绿色、清洁、可再生的能源。但这些能源的稳定性和连续性无法得到保证，转化效率低，很难直接接入电网中利用，因此对新型能源储存和转换技术的研究具有重要意义。^[1]超级电容器是一种快速高效的电化学储能装置，其特性介于传统电容器和二次电池之间，具有功率密度高、充放电速率快、循环寿命长的优点^[2]。在应用方面，超级电容器在备用电源、存储再生能量、替代电源等方面具有非常广阔的发展前景。同时随着近年来便携式电子产品、可穿戴智能器件的快速发展，人们也急需能够为这些器件提供稳定能量来源的柔性储能器件。因此发展具有高性能的柔性可穿戴超级电容器具有重要意义。^[3]

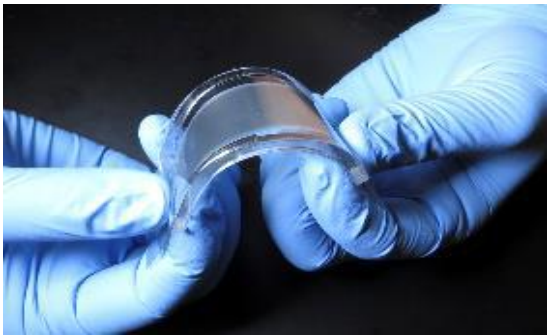


图 1 柔性可穿戴器件需要柔性储能器件

尽管超级电容器由于其极高的功率密度使其特别适用于某些场合，但从图 2 可见，超级电容器较低的能量密度还是严重限制了其实际应用范围。而解决这一问题的关键在于高性能电极材料的设计。在众多的超级电容器电极材料中，具有高比表面积的材料目前应用最为广泛。多孔碳材料因其价廉易得、电化学稳定、导电性好、比表面积高等优势而成为研究热点。然而，碳基超级电容器的能量密度仍较低，难以满足储能器件实际应用的需求。导电聚合物自身存在机械可加工性能差和电化学稳定性较差的缺点，目前在电极材料中的运用较少。而过渡族金属氧化物/氢氧化物具有较高的电化学活性，与碳基材料相比其比电容值更高，同时相比于导电聚合物其稳定性更高。因此过渡族金属氧化物/氢氧化物作为高性能超级电容器电极材料具有巨大潜力。

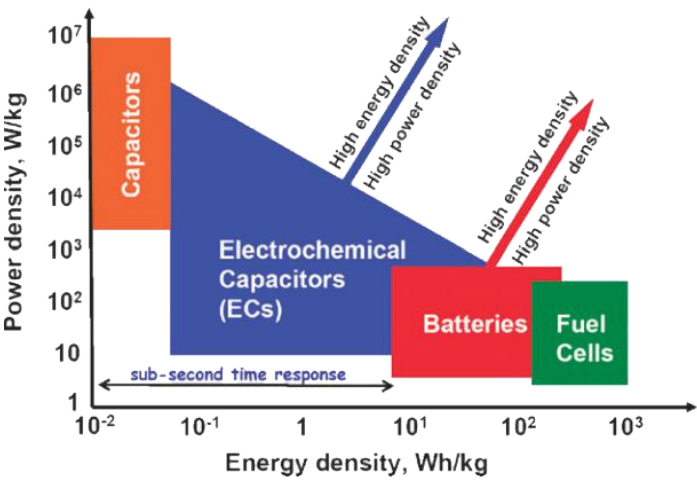


图 2 不同电化学储能装置能量密度和功率密度对比图

而面对柔性可穿戴储能装置的潜在应用，所制备的超级电容器电极也必须在充放电时具备可卷曲、折叠、拉伸、挤压的特点。制备柔性超级电容器电极的关键在于所选用的集流体及与其紧密接触的电极材料都具备一定的柔韧性。目前柔性超级电容器集流体一般有金属和碳材料两类。而在金属集流体中，多孔结构的泡沫铜具有比表面积大、价廉易得、对电解液的浸润性好和导电性好的优点，同时具备一定的柔韧性，我们可以将其作为柔性超级电容器电极活性材料的集流体。为了提高超级电容器的性能，就要提高电极材料比表面积，降低集流体和电极材料之间的接触阻抗，因此我们可以直接在泡沫铜基底上原位制备复合电极材料，无需有机粘接剂对电极材料进行涂覆。这样可以有效降低电极内阻，使电极材料性能得到充分发挥。另外为了保证整个器件在弯折时电解液不发生泄露，可以使用凝胶电解质对传统的液体电解质进行替代。根据以上几点我们提出如图 3 所示的分层柔性超级电容器结构示意图。

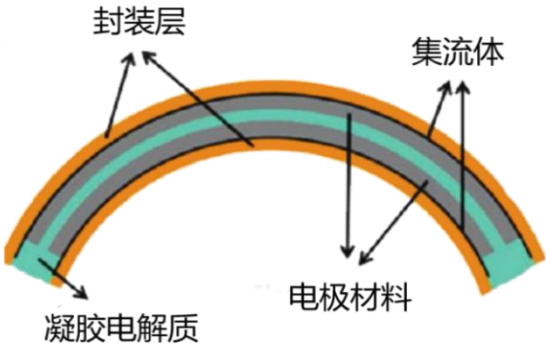


图 3 分层柔性超级电容器结构示意图

在过渡族金属氧化物/氢氧化物中，最早被作为超级电容器电极研究的材料是 RuO_2 ，但由于它的电化学性能与水状态有关，比电容的实验值比理论值要低一个数量级，加之其昂贵的价格，难以实现商用。^[1]我们项目预期设计一种 CuO/NiMn 双氢氧化物纳米线复合电极材料。这种复合电极材料主要有以下优点：1、导电性好。2、比电容值高。3、电化学稳定性好。

2. 项目研究内容及实施方案

2.1 项目研究内容

本项目旨在设计一种高性能超级电容器。在设计电容器的过程中，我们要考虑如下几个关键问题：电子传输、离子扩散、电极或电解质界面，电极或集流体界面。

2.1.1 电容器类型的选择

基于超级电容器的充电机理，超级电容器电极材料储能机制主要有双电层型和赝电容型两种。^[8]

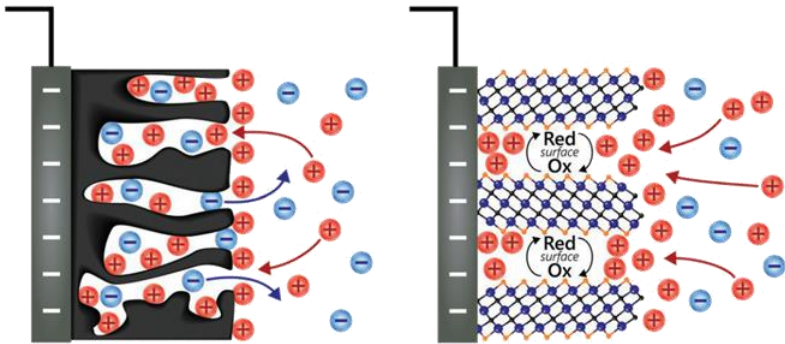


图 4 双电层型及赝电容型超级电容器原理示意图

双电层型超级电容器主要是靠在电极表面吸附电荷进行充放电。这种类型的电极材料主要为碳基材料（比如活性炭、石墨烯），因为自身巨大的比表面积，优越的导电性和化学稳定性，成为研究的热点。但这种超级电容器的能量密度低，不能满足目前对能量密度的需求。

赝电容型超级电容器储能表面或近表面可以发生的氧化还原反应，。高性能的超级电容器的电极材料应该具备高容量、高导电性、低制造成本以及很好的电化学稳定性。至今许多金属材料被广泛研究来提高超级电容器的性能，而在这些材料中尤其以过渡金属的氧化还原性和纳米延展性好，但大多数过渡金属及其金属氧化物的昂贵的价格和毒性限制了它的应用。^[7]

在本次实验中，我们选择设计一种赝电容型电容器，在此基础上寻找合适的过渡金属（过渡族金属氧化物/硫化物/氢氧化物、LDH-层状双氢氧化物）电极材料。

2.1.2 电极材料选择

由于铜的导电性好、价格低以、低毒性以及优越的化学稳定性，我们将铜作为超级电容器主要金属材料。泡沫铜具有多孔结构，比表面积大，而且电解溶液可以浸润在泡沫铜中，所以泡沫铜作为赝电容器的集流体可以达到碳基材料相同的效果。查询相关文献，我们知道CuO 比容值达到 1800F/g，接近水合氧化钨，但氧化铜的价格更低。^[7]因此通过在泡沫铜的表面长出氧化铜，来提高能量密度为一可行的方法。然而，对于单相的单种金属氧化物有许多限制，因为它们的导电性能较差以及不稳定的循环性能。除此之外，单种金属不能满足现在对超级电容器高能量密度要求。为了克服这些缺点，我们混合其他氧化还原性高的赝电容器材料来增强导电性和电化学性能，其中在分层的核壳纳米线直接生长在泡沫铜导电性基板上可极大提高性能，而且这种纳米线可以直接用作粘接剂来缩短导电路径。^[9]

最后，层状双金属氢氧化物，是一种应用前景很好的的超级电容器电极材料。它化学成分可调，阴离子交换性，氧化还原活性高的优点。但由于其导电性较差限制了它的电子转移速度，从而导致实际性能较差，而且其稳定性较低。为克服这一问题，我们采用过渡金属氧化物/氢氧化物，如：NiO/Ni(OH)₂、Co(OH)₂/ Ni(OH)₂ 和 CoAl-LDH/ Ni(OH)₂。这些材料和 LDH 一起应用于超级电容器的电极材料，以弥补单一材料的不足。^[7]

2.1.3 电极材料结构设计

根据超级电容器能量密度公式 $E=CV^2/2$ ，若想提高电容器的性能，应当从提高电容值 C 和拓展电压区间 V 两个方面提高其性能。

电容值 C 首先与电极材料的有效比表面积有关，因此，提高电容值可以通过增加有效比表面积和提高电极材料导电性或缩短导电路径两种方式实现。而通过自支撑电极材料，降低接触阻抗利用正极负极不同工作电位实现电压区间的拓宽提高能量密度可以构建非对称超级电容器，从而提高其性能。

关于电极材料的内部结构，可以拆分成下图示三个部分

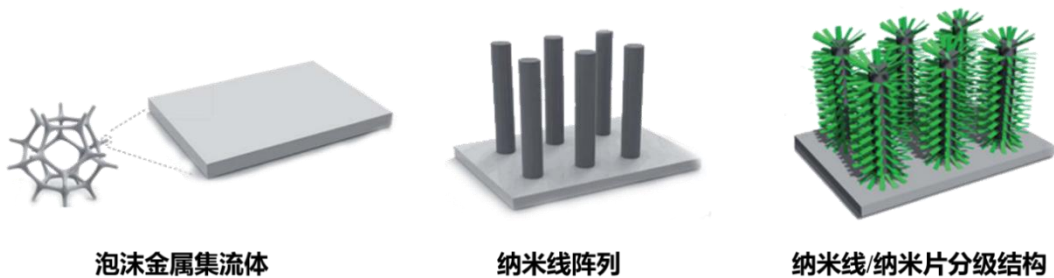


图 5 泡沫铜表面复合电极材料结构设计示意图

泡沫金属集流体具有导电性好，电解液浸润性好的优点，在其上面构造纳米线列阵和纳

米线或片的分级结构，能够得到具有极高比表面积活性电极材料。

2.2 项目实施方案

2.2.1 泡沫铜的制备

实验以厚度为 1.6 mm 的聚氨酯软泡沫为基体，孔隙率在 96%以上。阳极使用高纯度无氧铜，镀液组成如表 1 所示。基体采用经导电化处理的工业用聚氨酯软泡沫，使用直流电沉积技术制备泡沫铜，表观电流密度范围 125~140 mA cm⁻²，采用液流搅拌，温度范围 25~30 ℃，电镀时间根据需要调整。电镀后的样品经清洗，然后烧掉聚氨酯软泡沫基体，再于还原气氛下热处理，得到最终产物泡沫铜。^[10]

表 2 电镀铜镀液成分

组成	含量
CuSO ₄ ·5H ₂ O	180 g/L
H ₂ SO ₄	50 g/L
添加剂 A	5.0 g/L
添加剂 B	0.4 g/L
37%浓盐酸	138 g/L

2.2.2 具有层状结构的 NiMn-LDH@CuO/CF 核壳纳米材料的制备

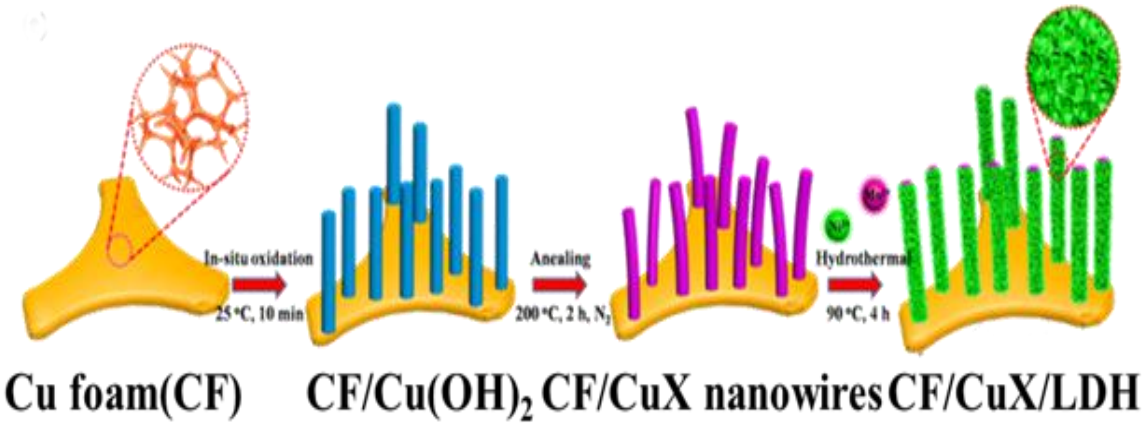


图 6 NiMn-LDH@CuO/CF 复合电极材料制备流程示意图

第一步，先在泡沫铜基底上用化学浴法生长氢氧化铜纳米线阵列，具体实验参数如下，将 80 mmol NaOH 和 2.28g(NH₄)₂S₂O₈ 溶于 50 ml 去离子水中，在室温下聚类搅拌 30 分钟。将处理过的泡沫铜浸入上述混合去离子溶液 10 分钟，然后用去离子水和无水乙醇进行多次清洗。最后，在 60℃真空炉中干燥 2h，得到 Cu(OH)₂ 前体纳米线，至于密闭的玻璃瓶中备用^[7]

第二步，将 Cu(OH)₂ 纳米线阵列置于空气气氛下退火得到 CuO 纳米线阵列；

第三步，在 CuO 纳米线阵列表面利用水热法或电沉积法制备 NiMn-LDH@CuO 分级结构的复合电极材料

2.2.3 电化学性能测试

电极材料电化学性能主要采用循环伏安特性（CV）、恒流充 放电（GCD）和循环稳定性测试进行分析。

在 CV 和 GCD 测试中, 电解液为 KOH 溶液, 采用三电极体系, 铂片 (Pt, 1.5 cm×1.5 cm) 作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 所制得电极材料作为工作电极。在测试前将样品在电解液中浸泡 20 min, 然后以 20 mVs⁻¹ 扫速扫描 20 圈, 待 CV 曲线稳定后, 进行测试, CV 扫描速度分别为 5, 10, 20, 30, 40, 50 mV s⁻¹, GCD 测试中, 电流密度分别为 2, 5, 10, 15, 20 mA cm⁻²。

3. 进度安排

本项目预计时间为 1 年, 详细安排如下:

2019.11—2019.12

进行相关文献的检索, 学习基础知识, 以及对核壳结构有大致地了解, 初步设计制备方法。

2020.1—2020.6

购置所需器件, 在进一步完善制备方法后尝试制作此种电极并且作初步测试, 如循环伏安测试与恒流充放电测试。

在此期间撰写并提交中期报告, 并且接受中期检查。

2020.7—2020.9

进一步调试制备方式的各个环节, 优化制品的结构与性能, 使其具有更好的稳定性与能量密度。

2020.8—2020.11

完成预期目标后, 在时间允许的情况下用所积累的知识经验设计更为高效的制备方法, 总结整个项目过程, 撰写结题报告, 提交项目成果, 参加结题答辩, 接受校领导的检查和评审。

4. 中期及结题预期目标

4.1 中期预期目标:

完成制备方法设计, 并进行初次制备和初次测试电化学性能, 以在后期进行完善改进。

4.2 结题预期目标:

完成整个电极材料的制备, 和足够多次的测验, 优化产品的性能, 并对结果进行讨论, 最后书写整个过程。

5. 经费使用情况

大一年度项目经费使用计划

- 1、泡沫铜 (20 cm*20 cm)三片: 500 元
 - 2、盐酸 (500 g): 10 元
 - 3、过硫酸铵 (500 g): 10 元
 - 4、氢氧化钠 (500 g):10 元
 - 5、二极管及导线: 10 元
- 总计: 540 元

6. 主要参考文献

- [1] 廖凡. 锰钴金属氧化物电极材料的制备及超级电容器性能研究[D]. 山西: 中北大学, 2019.
- [2] 李平, 窦树梅, 李慧勤, 卫粉艳. 镍锰氧化物电极材料用于超级电容器的电化学性能研究[EB]. Journal of Baoji University of Arts and Sciences. Doi:10.13467/j.cnki.jbuns. 2019.03.000

- [3] 李玉宁. 简述超级电容技术的应用及发展前景[N]. 电子报,2018-8-12(第008版)
- [4] 刘亚如. 镍、锰化合物/三维石墨烯复合材料在超级电容器中的应用[D]. 甘肃: 兰州大学, 2015.
- [5] Fan,Z. Acta Phys. -Chim. Sin[EB]. 2020, 36 (2), 1907017(范壮军, 物理化学报, 2020, 36 (2) , 1907017) Doi: 10.3866/PKU.WHXB201907017
- [6] 赵莎. 导电聚合物复合膜电极的氧还原性能及应用[D]. 辽宁: 大连理工大学, 2010.
- [7] A. Zhang, W. Zheng, Z. Yuan, J. Tian, L. Yue, R. Zheng, D. Wei, J.Liu. Hierarchical NiMn-layered double hydroxides@CuO core-shell heterostructure in-situ generated on Cu(OH)₂ nanorod arrays for high performance supercapacitors. Chemical Engineering Journal .Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122486>
- [8] 周威. 超级电容器的分类与优缺点[N]. 电子报, 2013-11-3 (第010版)
- [9] D. Yu, Z. Zhanga, Y. Tenga, Y. Menga, Y. Wua, X Liua, Y. Huab, X. Zhaoa, X. Liu. Hierarchical NiMn-layered double hydroxides@CuO core-shell heterostructure in-situ generated on Cu(OH)₂ nanorod arrays for high performance supercapacitors. Chemical Engineering Journal. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122486>
- [10] X. Gao, X. Liu, D. Wu, B. Qian, Z. Kou, Z. Pan, Y. Pang, L. Miao, J. Wang. Significant Role of Al in Ternary Layered Double Hydroxides for Enhancing Electrochemical Performance of Flexible Asymmetric Supercapacitor. Adv. Funct. Mater. 2019, 1903879. Doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201903879>