

文章编号:

DOI:10.14133/j.cnki.1008-9357.20180306001

## 功能化碳纳米管膜负载聚(2,5-二羟基-1,4-苯醌硫)柔性电极的制备及在柔性非对称超级电容器中的应用

王健<sup>1</sup>, 胡稳茂<sup>2</sup>, 王庚超<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237;

2. 西安航天三沃化学有限公司特种涂料分公司, 西安 710025)

**摘要:** 通过对碳纳米管(CNT)膜进行重氮化处理, 制备对氯苯胺修饰碳纳米管(*pca*-CNT)膜, 并以 *pca*-CNT 薄膜为基底, 在其上原位缩聚生长聚(2,5-二羟基-1,4-苯醌硫)(PDBS), 构筑 *pca*-CNT 负载 PDBS (*pca*-CNT@PDBS) 柔性电极。采用场发射扫描电镜(FE-SEM)、透射电镜(TEM)、能谱仪(EDS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和光电子能谱(XPS)等手段表征了 *pca*-CNT@PDBS 电极材料的形貌和结构, 研究了 CNT 膜功能化之后对电极材料结构及电化学性能的影响。研究表明, 当电流密度为 1 mA/cm<sup>2</sup> 时, *pca*-CNT@PDBS 柔性电极的比电容达到 108 mF/cm<sup>2</sup>, 明显高于 PDBS 电极材料(65.59 mF/cm<sup>2</sup>)和纯碳纳米管膜负载的 PDBS (CNT@PDBS, 83.2 mF/cm<sup>2</sup>)。分别以 *pca*-CNT@PDBS、CNT@PDBS 为柔性正极, 以 CNT 膜负载的聚(1,5-二氨基蒽醌)(CNT@PDAA)为柔性负极, 与丙烯酸酯橡胶/四乙基四氟硼酸铵-乙腈准固态电解质(ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN)匹配组装, 得到柔性有机非对称超级电容器。其中, 当电流密度为 2 mA/cm<sup>2</sup> 时, *pca*-CNT@PDBS//ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN//CNT@PDAA 比电容为 79.6 mF/cm<sup>2</sup>; 当功率密度为 63.5 mW/cm<sup>3</sup> 时, 其能量密度达到 1.63 mW h/cm<sup>3</sup>。CNT@PDBS//ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN//CNT@PDAA 在循环 7 500 次以后, 比电容保持率仅为 30.5%, 而 *pca*-CNT@PDBS//ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN//CNT@PDAA 循环充放电 8 000 次后, 电容保持率为 80.5%, 循环性能较前者大幅提高。

**关键词:** 聚(2,5-二羟基-1,4-苯醌硫); 碳纳米管; 重氮化; 柔性非对称超级电容器; 循环稳定性

中图分类号: O646

文献标志码: A

## Synthesis of Functionalized CNT Film-Supported Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinonyl sulfide) Flexible Electrode and Its Application in Flexible Asymmetric Supercapacitors

收稿日期: 2018-03-06

基金项目: 政府间国际科技创新合作重点专项(2016YFE0131200); 国家自然科学基金(51673064); 上海市科委国际合作项目(15520720500)

作者简介: 王健, 男, 湖北黄石人, 硕士生, 从事有机聚合物电极材料研究。E-mail: 1509279595@qq.com

通信联系人: 王庚超, E-mail: gengchaow@ecust.edu.cn

WANG Jian<sup>1</sup>, HU Wen-mao<sup>2</sup>, WANG Geng-chao<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology,

Shanghai 200237, China;

2. Xian Aerospace Sunvalor Chemical Co. Ltd, Xian 710025, China)

**Abstract:** *p*-Chloroaniline modified carbon nanotube film (*pca*-CNT) was prepared by diazotization reaction of carbon nanotube (CNT) film. Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinonyl sulfide) (PDBS) was grown uniformly on the as-prepared *pca*-CNT by *in situ* polymerization method. *pca*-CNT@PDBS composite was obtained and used as flexible electrode later. In order to characterize the morphology and structure of composite, field scanning electron microscope (FE-SEM), field transmission electron microscope (TEM), energy dispersive spectrum (EDS), Fourier infrared spectrum (FI-IR) and photoelectron spectroscopy (XPS) had been used. It was found that PDBS was coated on the *pca*-CNT film successfully. The electrochemical testing showed that the *pca*-CNT@PDBS flexible electrode exhibited an area specific capacitance ( $C_A$ ) of 108 mF/cm<sup>2</sup> at the current density of 1 mA/cm<sup>2</sup>, higher than pure PDBS (65.59 mF/cm<sup>2</sup>) and CNT-supported PDBS (CNT@PDBS, 83.2 mF/cm<sup>2</sup>). With the *pca*-CNT@PDBS and CNT@PDBS as flexible positive electrode respectively, CNT-supported poly(1,5-diamino-anthraquinone) (CNT@PDDA) as flexible negative electrode, and crylic rubber cross-linked memberane/tetraethyl tetrafluorate acetonitrile electrolyte (ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN) as the quasi-solid-state electrolyte, organic asymmetric supercapacitor were assembled at the same time. The electrochemical results showed that area specific capacitance of the as-assembled flexible organic asymmetric supercapacitor was 79.6 mF/cm<sup>2</sup> at the current density of 2 mA/cm<sup>2</sup> and its volumetric energy density was 1.63 mW h/cm<sup>3</sup> at the power density of 63.5 mW/cm<sup>3</sup>. The capacitance retention of CNT@PDBS//ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN//CNT@PDDA organic asymmetric supercapacitor was about 30.5% after only 7500 cycles, exhibiting bad cycle performance. After 8000 charging-discharging cycles, capacitance retention of *pca*-CNT@PDBS//ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN//CNT@PDDA was 80.5%, confirming much better cycle performance.

**Key words:** poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinonyl sulfide); carbon nanotube; diazotization; flexible organic asymmetric supercapacitor; cycle performance

超级电容器作为一种新型的能量存储装置,具有充放电速率快、功率密度高、循环寿命长等一系列优点,但相对较低的能量密度严重制约了其实际应用<sup>[1-3]</sup>。根据能量密度( $E$ )的计算公式  $E=CU^2/2$ ,提高能量密度有两种途径,其一是提高电极材料的比电容( $C$ ),其二是扩大超级电容器的电位窗口( $U$ )。提高比电容主要通过选择比电容高的过渡金属化合物及导电聚合物等赝电容电极材料实现;拓宽电位窗口主要采用分解电压较大的有机电解液及离子液体电解液实现。

近来,醌式结构聚合物在半导体<sup>[4]</sup>、锂离子电池<sup>[5-7]</sup>、镁离子电池<sup>[8]</sup>、超级电容器<sup>[9]</sup>等方面均有应用。目前,文献中已经报道的该类聚合物有:聚硫蒽醌<sup>[10]</sup>、聚蒽醌<sup>[11-12]</sup>、聚氨基

蒽醌<sup>[13]</sup>等。醌式结构聚合物一般都含有羰基,羰基具有氧化还原反应速率快、化学反应可逆性高等特点<sup>[14-16]</sup>。聚(2,5-二羟基-1,4-苯醌硫)(PDBS)中含有两个羰基,可以得失2个电子,理论上具有较高的质量比容量,但PDBS存在导电性差、易于溶解在电解液中等缺点,严重影响其倍率性能及循环稳定性。Liu等<sup>[17]</sup>利用缩聚方法合成了PDBS,并将其应用于锂离子电池材料中,其初始放电容量为50 mA h/g,库仑效率超过98%,在第1次循环之后,质量比容量衰减较快。目前解决这些问题的主要方法有两种:一是将聚合物进行纳米化;二是将聚合物与碳材料进行复合,从而改善聚合物电极材料的电化学性能。Lee等<sup>[18]</sup>采用原位聚合方法制备了聚硫蒽醌/石墨烯复合电极材料,当电流密度为5 A/g时,其比电容为305 F/g。Song等<sup>[19]</sup>采用原位聚合的方法在石墨烯片层上原位聚合生长聚硫蒽醌,并将其应用于锂离子电池,该电池具有快速充放电能力,在几秒钟之内,可以传输100 mA h/g的质量比容量。可见,引入高导电率的碳材料<sup>[20-21]</sup>是提高聚合物电化学性能的有效途径之一。目前,醌式结构聚合物及其复合材料在超级电容器尤其是有机柔性超级电容器领域中的应用研究较少,本文采用碳纳米管膜与PDBS进行复合制备柔性电极材料,应用于有机超级电容器。PDBS不同于其他导电聚合物或共轭结构聚合物,与石墨烯或CNT表面间不存在 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,与纳米碳材料的结合力差,因此,对CNT进行功能化修饰是十分必要的。

本文采用重氮化反应在CNT膜上引入对氯苯胺制备对氯苯胺修饰CNT(*pca*-CNT)膜,再以该薄膜为基底,通过原位缩聚反应在基底上生长PDBS,制得*pca*-CNT@PDBS柔性电极。分别以CNT@PDBS和*pca*-CNT@PDBS电极材料为正极,以CNT@PDAA(PDAA:聚(1,5-二氨基蒽醌))为负极,与丙烯酸酯橡胶/四乙基四氟硼酸铵-乙腈准固态电解质(ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN),组装成柔性有机非对称超级电容器,研究了CNT薄膜重氮化处理对*pca*-CNT@PDBS电极材料及柔性超级电容器器件电化学性能的影响。

## 1 实验部分

**1.1 原材料** 对氯苯胺、氯醌酸(CLA):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;亚硝酸钠(NaNO<sub>2</sub>)、四氟硼酸(HBF<sub>4</sub>)、硫化钠(Na<sub>2</sub>S):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、无水乙醚:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1,5-二氨基蒽醌(DAA):分析纯,阿法埃莎(中国)化学有限公司;四乙基四氟硼酸铵(Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>)、三氟乙酸(CF<sub>3</sub>COOH):分析纯,上海阿拉丁生化试剂有限公司;CNT膜:电导率为 $3.8 \times 10^4 \sim 8.0 \times 10^4$  S/m,苏州捷迪科技有限公司。

### 1.2 电极材料的制备

**1.2.1 *pca*-CNT膜制备** 将HBF<sub>4</sub>置于冰水浴中,加入对氯苯胺并搅拌均匀,然后,缓慢滴加1 mol/L的NaNO<sub>2</sub>水溶液,滴完后,继续搅拌30 min,制得对氯苯胺重氮盐,用无水乙醚洗涤过滤,冷冻干燥保存。将1 g对氯苯胺重氮盐加入到30 mL的去离子水中,将CNT膜浸没在该对氯苯胺重氮盐的水溶液中,在冰水浴中反应6 h,将经过重氮化处理的CNT膜用NMP和去离子水洗涤多次,得到*pca*-CNT膜,冷冻干燥后备用。

**1.2.2 *pca*-CNT@PDBS和CNT@PDBS柔性正极的制备** 将Na<sub>2</sub>S和CLA单体按照物质的量之比为1.2/1溶解于30 mL的NMP中,混合均匀,然后将1 cm×1 cm的*pca*-CNT膜浸没在上述混合液中,200 °C下氩气气氛中反应24 h,将得到的薄膜产物分别用NMP、去离

子水洗涤, 然后冷冻干燥, 得到 *pca*-CNT@PDBS 柔性电极材料。将 CNT 膜替代 *pca*-CNT 膜, 其他条件不变, 即得到 CNT@PDBS 柔性电极材料。称量得到 *pca*-CNT 膜上的 PDBS 负载量为 0.6 mg, CNT 膜上的 PDBS 相应值为 0.3 mg。

**1.2.3 CNT@PDAA 柔性负极的制备** 将 1 cm×1 cm 的 CNT 膜浸于含有 DAA 单体 (5 mmol/L)、Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (0.1 mol/L) 和 CF<sub>3</sub>COOH (0.5 mol/L) 的 50 mL 乙腈溶液中超声 6 h, 然后分别以该 CNT 膜, 2 cm×2 cm 的铂片和 Ag/Ag<sup>+</sup> (0.01 mol/L, AgNO<sub>3</sub> 的乙腈溶液) 作为工作电极, 对电极和参比电极, 在 +1.2 V 的恒定电位下聚合 0.2 C 的电量, 制得的薄膜产物用乙腈和去离子水反复洗涤, 冷冻干燥, 得到 CNT@PDAA 柔性负极。

**1.3 ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN 准固态电解质的制备** 将 2 g 丙烯酸酯橡胶 (ACM) 加入到 30 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中, 加热搅拌至完全溶解, 得到均匀溶液, 将 0.08 g 三乙烯三胺 (DETA) 加入到该 ACM 溶液中 ( $m(\text{DETA})/m(\text{ACM})=4\%$ ), 搅拌 20 min 后静置脱泡, 将所得混合溶液加入到聚四氟乙烯模具中, 室温干燥成膜, 将膜加热到 80 °C 恒温 48 h, 制得 ACM 交联膜, 用丙酮洗涤, 干燥保存。ACM 交联膜在 1 mol/L 的 Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN (AN: 乙腈) 电解液中浸泡 1 h, 制得 ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN 准固态电解质。

**1.4 柔性超级电容器的组装** 分别以 CNT@PDBS 与 *pca*-CNT@PDBS 作为正极, CNT@PDAA 作为负极, ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN 为准固态电解质, 组装成三明治式有机系柔性非对称超级电容器。

**1.5 测试与表征** 粉末和薄膜样品的 FT-IR 图谱分别在美国 Nicolet 5700 和 Nicolet 6700 型红外光谱仪上测得; 光电子能谱采用美国 Thermo Scientific 公司 ESCALAB 250Xi 型仪器测得, 工作源为 Al(K<sub>α</sub>)X 射线 (1 486.6 eV); 采用德国布鲁克 AXS 公司的 QUANTAX 400-30 型能谱仪进行元素分析; 采用日本 Hitachi 公司的 S4800 型场发射扫描电镜和日本 JEOL JEM-2100 型透射电镜观察样品形貌。

PDBS、CNT@PDBS、*pca*-CNT@PDBS (电位测试范围—0.55~0.8 V) 与 CNT@PDAA 电极材料 (电位测试范围—1.8~—0.55 V)、以及柔性超级电容器的循环伏安 (CV) 曲线、恒流充放电 (GCD) 曲线及电化学阻抗谱 (EIS) 在 CHI660D 电化学工作站上测试, 参比电极为 Ag/Ag<sup>+</sup> 电极, EIS 的测试频率范围在 0.01~100 kHz, 振幅为 5 mV。有机非对称超级电容器的循环性能在 LAND CT2001A 电池测试系统上获得, 电压范围 0~2.6 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 *pca*-CNT@PDBS 柔性电极的形貌结构表征

PDBS 结构中含有两个羰基和两个羟基, 是强极性聚合物, 不存在共轭程度高的芳环结构。因此, PDBS 与 CNT 之间的相互作用很弱。为了改善 CNT 与 PDBS 之间的结合力, 首先对 CNT 膜进行重氮化处理, 将对氯苯胺修饰到 CNT 表面, 制得对氯苯胺修饰的 CNT (*pca*-CNT) 膜, 然后 *pca*-CNT 膜上的对氯苯胺作为活性位点, 与硫化钠和氯醌酸进行原位缩聚, 将 PDBS 接枝生长到 CNT 表面, 形成 *pca*-CNT@PDBS 柔性电极, 其制备过程如

图 1 所示。

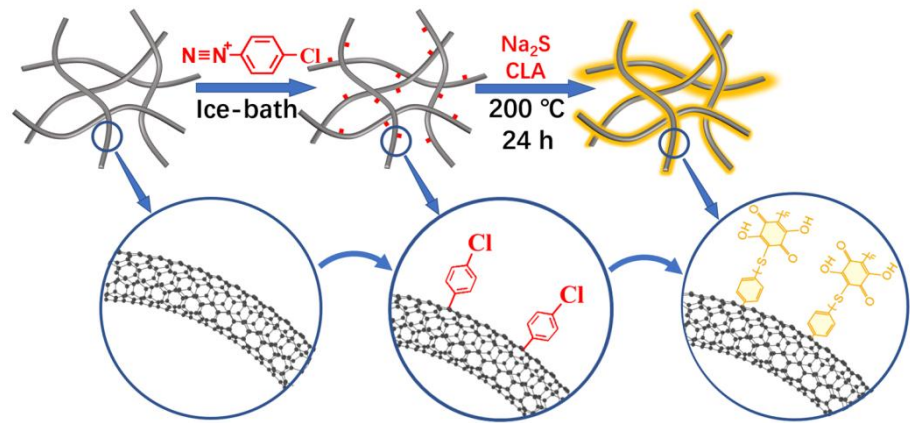


图 1 *pca*-CNT@PDBS 柔性电极的形成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the formation process of *pca*-CNT@PDBS flexible electrode

如图 2(a)所示, 纯 CNT 膜上几乎没有 Cl 元素存在, 但通过对氯苯胺重氮盐处理之后, Cl 元素质量分数增加到 0.64% (图 2(b)), 表明重氮盐成功进攻 CNT 表面的共轭结构, 将对氯苯胺基团成功接枝到 CNT 表面。图 2(c)和图 2(d)显示, CNT 膜经过重氮盐修饰之后, 其形貌结构几乎未发生变化, 表面依然光滑。

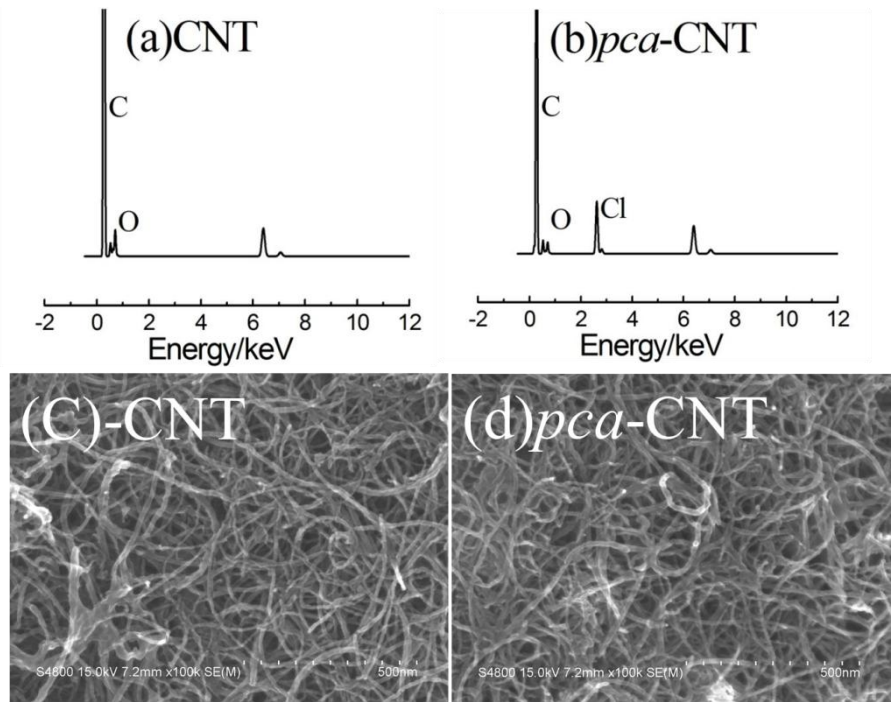


图 2 CNT 和 *pca*-CNT 的元素分析图以及场发射扫描电镜图

Fig. 2 EDS of CNT and *pca*-CNT and FE-SEM images of CNT and *pca*-CNT

图 3(a)显示了 PDBS, CNT@PDBS 和 *pca*-CNT@PDBS 膜的红外光谱图。PDBS 谱图中, 1 689  $\text{cm}^{-1}$  和 1 580 处的吸收峰分别对应 C=C 和 C=O 的伸缩振动, 1 089  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于 C-S-C 的伸缩振动, 说明 PDBS 已经成功合成。对于 CNT@PDBS, C=C 和 C=O 的伸缩振动峰分别在 1 665  $\text{cm}^{-1}$  和 1 562  $\text{cm}^{-1}$  处, 相对于 PDBS 发生了红移。这是由于 CNT 的富电子

共轭结构对 CNT@PDBS 中的 C=C 和 C=O 共轭结构产生了影响,使电子云密度趋于平均化,导致特征峰向低波数移动。同样道理,经过对氯苯胺修饰后, *pca*-CNT@PDBS 在 1 639 和 1 541  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C=C 和 C=O 的伸缩振动峰,相对于 CNT@PDBS, C=C 和 C=O 的伸缩振动峰进一步发生了红移。这可以解释为:经重氮化处理后 *pca*-CNT 膜表面形成了对氯苯胺结构的活性位点,将部分 PDBS 原位接枝到 *pca*-CNT 膜上,有利于电子云密度进一步

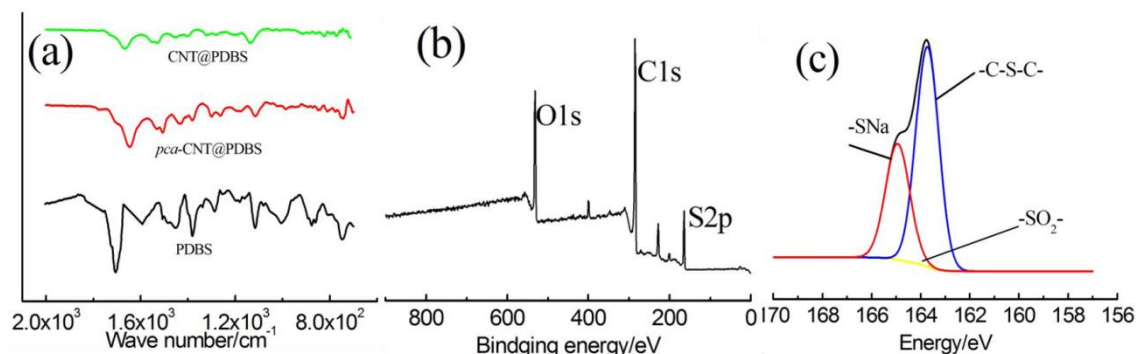


图3 PDBS, CNT@PDBS 和 *pca*-CNT@PDBS 红外光谱图 (a), *pca*-CNT@PDBS 的 XPS 全元素扫描图 (b) 和 S<sub>2p</sub> 元素图 (c)

Fig.3 FT-IR spectra of PDBS and CNT@PDBS and *pca*-CNT@PDBS(a), XPS all-element scanning spectrum(b) and S<sub>2p</sub> region spectra of *pca*-CNT@PDBS (c)

平均化,从而发生进一步的红移。研究还表明,与 CNT@PDBS 相比, *pca*-CNT@PDBS 的主要特征峰强度明显增强,表明 *pca*-CNT@PDBS 中 PDBS 负载量大于 CNT@PDBS。

*pca*-CNT@PDBS 的 XPS 测试如图 3(b)。*pca*-CNT@PDBS 的 XPS 全元素扫描图中出现了 S<sub>2p</sub> 结构峰,证明了 PDBS 成功聚合在 *pca*-CNT 膜上。图 3(c)呈现了 S 元素的 3 种结构,其中 166.8 eV 处的峰对应-SO<sub>2</sub>-结构,163.5 eV 处的峰对应-C-S-C-结构,165 eV 处的峰则对应-SNa 结构,与文献报道吻合<sup>[22-23]</sup>。

FE-SEM 照片如图 4(a)显示,PDBS 以颗粒形式生长在 CNT 膜的间隙间(红色箭头所示),其数量较少,负载量只有  $0.3 \text{ mg/cm}^2$ 。图 4(b)表明,PDBS 是以包覆形式生长在 *pca*-CNT 表面,并且负载量较 CNT@PDBS 提高到  $0.6 \text{ mg/cm}^2$ 。这是由于纯 CNT 与 PDBS 结合力较差,PDBS 很难生长在 CNT 表面;而 *pca*-CNT@PDBS 膜上对氯苯胺以共价键形式接枝到 CNT 表面,使对氯苯胺作为活性位点与 Na<sub>2</sub>S 发生缩合反应,将 PDBS 通过共价键接枝到 CNT 膜上,改性的 CNT 与 PDBS 结合力比较强,因而负载量得到了大幅提高。由图 4(c)和图 4(d)看出,PDBS 在 *pca*-CNT 表面形成包覆层,其表面变得粗糙,且管径也明显变粗。从图 4(b)的内嵌图可见, *pca*-CNT@PDBS 膜在弯曲 90° 后仍可完全恢复至原来的形状,该电极柔性很好。



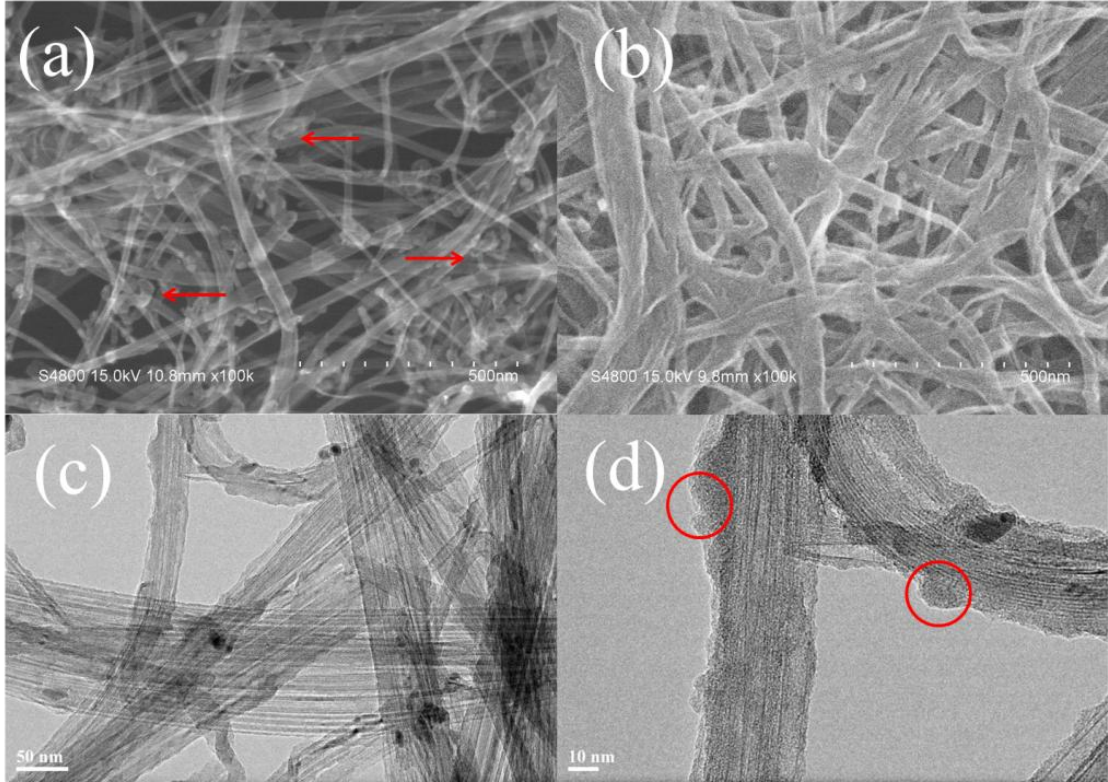


图4 CNT@PDBS (a) 和 *pca*-CNT@PDB (b) 的场发射扫描电镜图 (内嵌 *pca*-CNT@PDBS 弯曲 90° 图), *pca*-CNT@PDBS 低倍 (c) 及高倍 (d) 透射电镜图

Fig.4 FE-SEM images of CNT@PDBS(a) and *pca*-CNT@PDBS(b) (inserting *pca*-CNT@PDBS after 90° blending), TEM images of *pca*-CNT@PDBS with low(c) and high(d) magnifications

## 2.2 CNT@PDBS 和 *pca*-CNT@PDBS 柔性电极的电化学性能

图 5 给出了 PDBS、CNT@PDBS 和 *pca*-CNT@PDBS 柔性电极的电化学测试结果。从图 5(a)看出, 3 种样品的 CV 曲线均出现了弱的氧化还原峰, 这归因于 PDBS 中醌结构与醌自由基结构之间的相互转变, 使 PDBS 呈现赝电容特性。通过恒流充放电曲线及公式  $C_m = I t / \Delta U m$  ( $C_m$  为质量比电容,  $I$  为电流,  $t$  为放电时间,  $\Delta U$  为去除压降后的电压,  $m$  为活性物质的质量) 和  $C_A = I t / \Delta U A$  ( $C_A$  为面积比电容,  $I$  为电流,  $t$  为放电时间,  $\Delta U$  为去除压降后的电压,  $A$  为电极的面积) 计算得到, PDBS、CNT@PDBS 和 *pca*-CNT@PDBS 的  $C_m$  分别为 125.2 F/g、195 F/g、216 F/g, 其  $C_A$  分别为 65.6、83.2、108 mF/cm<sup>2</sup>。这可以解释为: 一是碳纳米管的引入改善了 C=O 活性位点的利用效率; 二是 *pca*-CNT@PDBS 膜中 PDBS 以薄层形式包覆在 CNT 上, 且 PDBS 的负载量增大, 这也提高了 *pca*-CNT@PDBS 材料的比电容。从图 5(c)看出, 当在电流密度 20 mA/cm<sup>2</sup> 时, PDBS、CNT@PDBS 和 *pca*-CNT@PDBS 的  $C_A$  分别为 11.2、17.7 和 60 mF/cm<sup>2</sup>, 其中 PDBS、CNT@PDBS 的  $C_A$  相对电流密度为 1 mA/cm<sup>2</sup> 分别下降了 83% 和 78.7%, 而 *pca*-CNT@PDBS 的  $C_A$  相对于电流密度为 2 mA/cm<sup>2</sup> 保持率为 55.6%, 其倍率性能相对于 PDBS 和 CNT@PDBS 大大提高, 说明 *pca*-CNT 与 PDBS 间的相互作用有利于电子的传输。这可以从 Nyquist 曲线图 5(d) 得到证实: *pca*-CNT@PDBS 的半圆直径较小, 说明电荷转移电阻小; 直线部分的斜率大, 表明 *pca*-CNT@PDBS 具有优

异的电容特性。

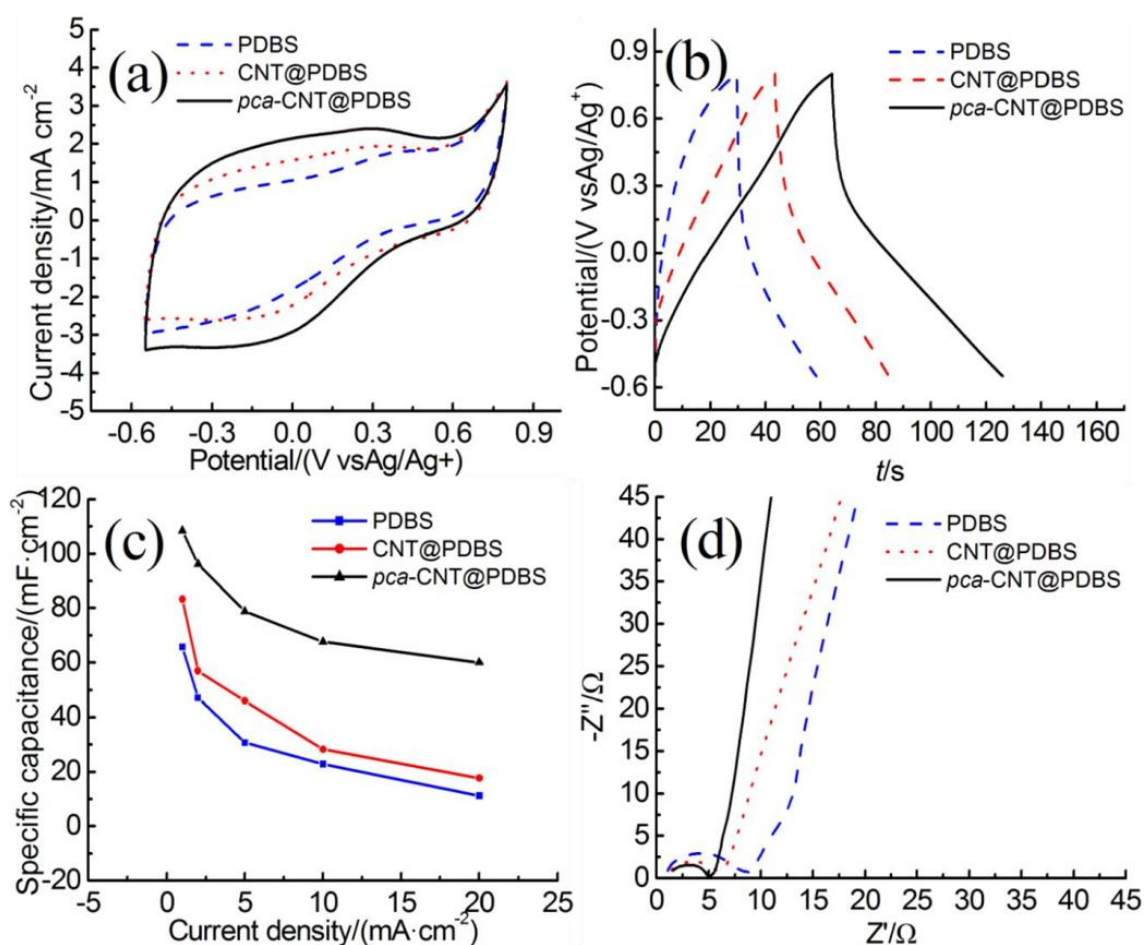


图5 样品的扫描速率为 20 mV/s 时的循环伏安曲线 (a), 电流密度为 2 mA/cm<sup>2</sup> 时的恒流充放电 (b), 不同电流密度下的比电容 (c), Nyquist 图 (d)

Fig.5 Cyclic voltammograms at scan rate of 20 mV/s(a), Galvanostatic charge/discharge curves at 2 mA/cm<sup>2</sup>(b), Specific capacitances as a function of various current densities(c), Nyquist plots(d) of samples

### 2.3 有机非对称柔性超级电容器的电化学性能

*pca*-CNT@PDBS 与 CNT@PDAA 膜分别作为超级电容器的正负极时, 其 CV 曲线 (图 6(a)) 和恒流充放电曲线 (图 6(b)) 呈现很好的匹配性。所组装的柔性非对称超级电容器示意图如图 6(c)所示, *pca*-CNT@PDBS 正极的氧化还原反应机理见 6(d)。根据电量守恒原理和电量公式  $Q = C_A A \Delta U$  ( $Q$  代表电量,  $C_A$  为面积比电容,  $A$  电极面积,  $\Delta U$  为去除压降后的电压) 可知, 当电极面积和正负极电压相同时, 正负电极的  $C_A$  应当接近。



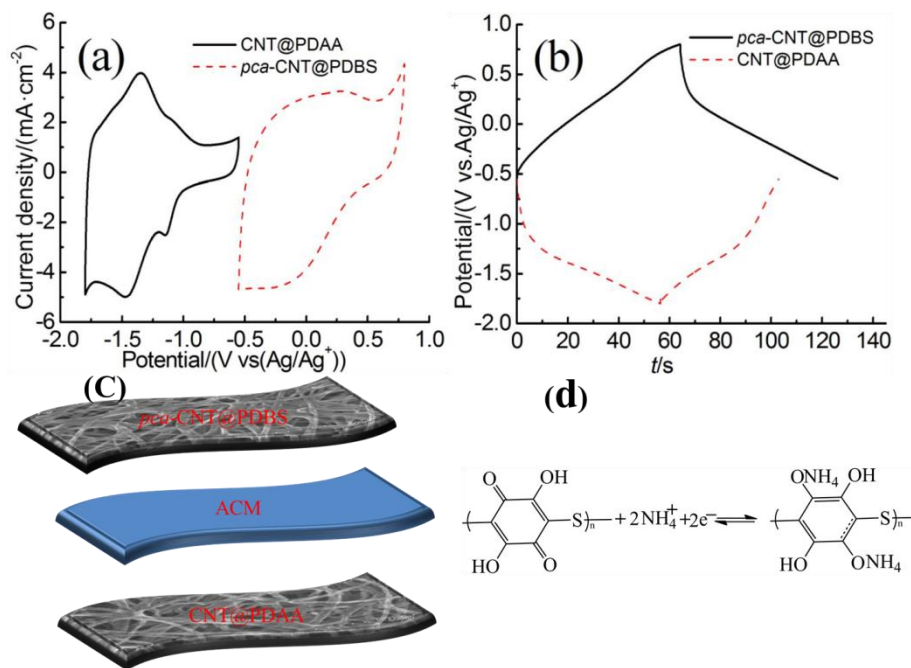


图 6 三电极体系下 *pca*-CNT@PDBS 和 CNT@PDAA 的扫描速率为 20 mV/s 时的循环伏安曲线 (a), 电流密度为 2 mA/cm² 时的恒流充放电曲线 (b), *pca*-CNT@PDBS//ACM/Et₄NBF₄-AN//CNT@PDA 有机非对称超级电容器结构示意图 (c) 和氧化还原反应机理图 (d)

Fig.6 CV curves at scanning rate of 20 mV/s(a), Galvanostatic charge/discharge curves at 2 mA/cm² (b) of *pca*-CNT@PDBS and CNT@PDAA in three-electrode mode, structure scheme of *pca*-CNT@PDBS//ACM/Et₄NBF₄-AN//CNT@PDA organic asymmetric supercapacitor(c) and Mechanism of redox reaction(d)

图 7 为非对称超级电容器电化学性能的测试结果。从图 7(a)看出, 基于 *pca*-CNT@PDBS 柔性正极组装的超级电容器(称为 SC1)比基于 CNT@PDBS 柔性正极组装的超级电容器(称为 SC2)呈现较强的氧化还原峰, 表明 SC1 具有更强的赝电容特性。图 7(b)显示, 当电流密度为 2 mA/cm² 时, SC1 的比电容为 79.6 mF/cm², 而 SC2 的比电容为 66.8 mF/cm², SC1 的比电容比 SC2 提高 19.2%; 图 7(b)显示了当电流密度为 30 mA/cm² 时, SC2 的比电容为 25.6 mF/cm², 相对于电流密度为 2 mA/cm² 时的  $C_A$  保持率为 38.3%; 而 SC1 当电流密度为 50 mA/cm² 时, 比电容为 45.7 mF/cm², 相对于电流密度为 2 mA/cm² 时的  $C_A$  保持率为 57.4 %, 与 SC2 相比其倍率性能得到较大提高。图 7(c)显示, 在功率密度为 63.5 mW/cm³ 时, SC1 的体积能量密度为 1.63 mW h/cm³, 相对于 SC2 (1.36 mW h/cm³), 能量密度提高 19.9%; 同时在高功率密度下, SC1 比 SC2 的能量密度更高, SC1 呈现出良好的倍率性能。从图 7(d)的 Nyquist 曲线看出, SC1 的半圆直径较小, 说明电荷转移电阻较小, 电荷传输能力较强。这归因于 PDBS 与 *pca*-CNT 之间的相互作用强于 PDBS 与 CNT, 有利于电荷更好地传输。

图 7(e)为超级电容器的循环稳定性曲线。SC2 在循环 7 500 次后, 比电容保持率仅为 30.5%, 循环稳定性非常差。而 SC1 经过 8 000 次的循环之后, 比电容仍保持率为 80.5%, 循环性能优于 SC2。这主要因为 PDBS 与 *pca*-CNT 之间的紧密结合, 缓解了充放电过程中体积膨胀收缩效应对电极结构的破坏, 大大提高了循环稳定性。

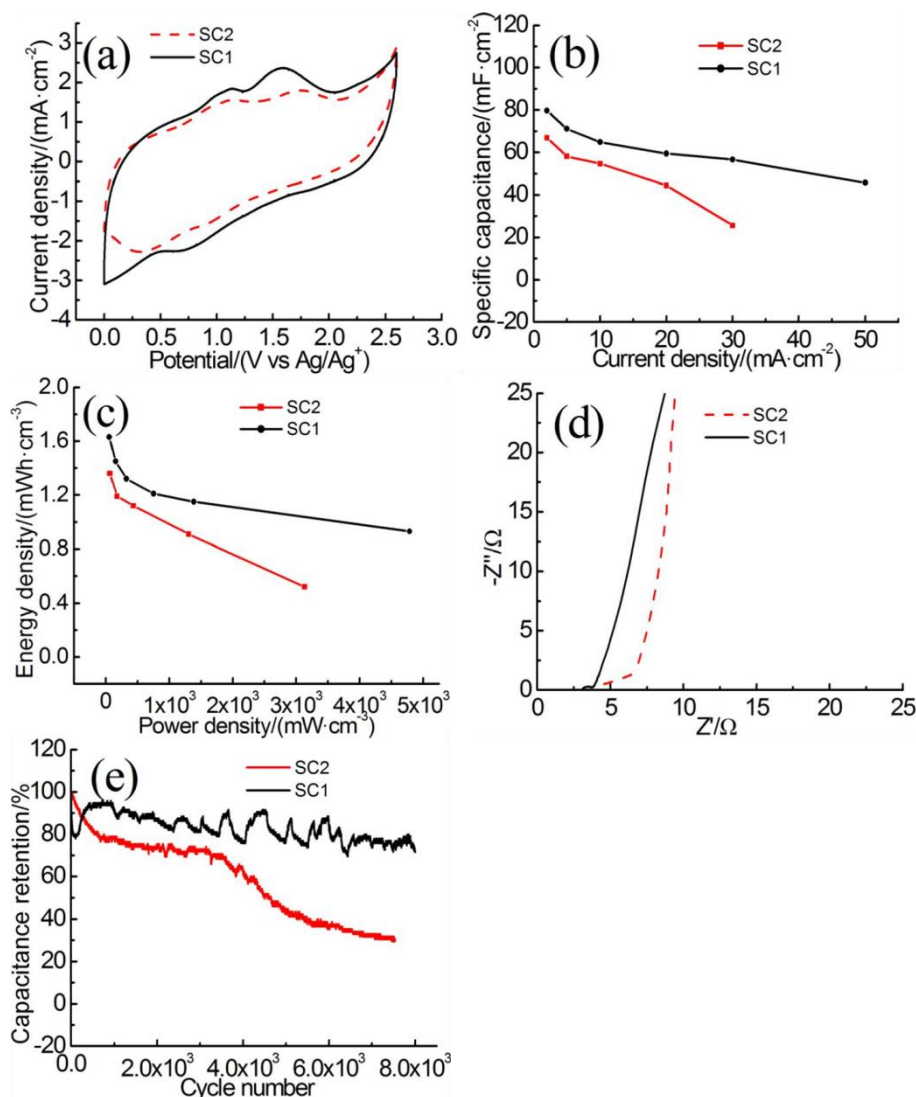


图 7 CNT@PDBS//ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN//CNT@PDAA 有机非对称超级电容器和 *pca*-CNT@PDBS//ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN//CNT@PDAA 有机非对称超级电容器电化学性能: 扫描速率为 20 mV/s 时的循环伏安曲线 (a), 不同电流密度下的比电容 (b), Ragone 图 (c), Nyquist 图 (d), 和电流密度为 2 mA/cm<sup>2</sup> 时的循环性能 (e)

Fig.7 Electrochemical performance of CNT@PDBS//ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN//CNT@PDAA organic asymmetric supercapacitor and *pca*-CNT@PDBS//ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN//CNT@PDAA organic asymmetric supercapacitor: Cyclic voltammogram curves at scan rate of 20 mV/s(a), Specific capacitances as a function of various current densities(b), Ragone plots(c), Nyquist plots(d) and Cycle performance at 2 mA/cm<sup>2</sup>(e)

### 3 结论

(1) 采用对氯苯胺重氮盐对 CNT 膜进行重氮化处理, 制备了 *pca*-CNT 膜, 以 *pca*-CNT 膜为基底, 采用原位聚合方法, 制备了具有包覆结构的 *pca*-CNT@PDBS 柔性正极材料, 其比电容达到 108 mF/cm<sup>2</sup>。

(2) 以 *pca*-CNT@PDBS 为柔性正极, CNT@PDAA 为柔性负极, ACM/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>-AN 为准固态聚合物电解质, 组装成有机柔性非对称超级电容器。在 2.6 V 电位窗口及 2 mA/cm<sup>2</sup>

电流密度下, 该组装器件的比电容达  $79.6 \text{ mF/cm}^2$ , 能量密度达  $1.63 \text{ mW h/cm}^3$ , 经过 8 000 次循环, 比电容保持率为 80.5%, 呈现良好的循环稳定性。

## 参考文献

- [1] LY T, LIU M X, ZHU D Z, *et al.* Nanocarbon-based materials for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): 1705489.
- [2] 张涛, 王文强, 王庚超. 基于活化多孔碳负载聚苯胺正极和活化多孔碳负极的有机非对称超级电容器[J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(3): 296-304.
- [3] WEN J L, SHI Z H, LING M, *et al.* Synthesis of  $\text{MnO}_2/\text{N}$ -doped ultramicroporous carbon nanospheres for high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(6): 1324-1329.
- [4] LI X G, HUANG M L, HUA Y M. Facile synthesis of processible aminoquinoline/phenetidine copolymers and their semiconducting pure nanoparticles[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(10): 4211-4219.
- [5] ZHAO L, WANG W K, WANG A B, *et al.* A novel polyquinone cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 233(233): 23-27.
- [6] SONG Zhiping, QIAN Yumin, ZHANG Tao, *et al.* Poly(benzoquinonyl sulfide) as a high-energy organic cathode for rechargeable Li and Na batteries[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(9): 1500124.
- [7] SONG Z P, XU T, XU T G, *et al.* Polymer-graphene nanocomposites as ultrafast-charge and-discharge cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. *Nano Letters*, 2012, 12 (5): 2205-2211.
- [8] PAN B F, HUANG J H, FENG Z X, *et al.* Polyanthraquinone-based organic cathode for high-performance rechargeable magnesium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(14): 1600140.
- [9] KALINATHAN K D, DERRICK P, LIU X R, *et al.* Anthraquinone modified carbon fabric supercapacitors with improved energy and power densities[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 181(1): 182-185.
- [10] SONG Z P, ZHAN H, ZHOU Y H. Anthraquinone based polymer as high performance cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 5(4): 448-450.
- [11] ZHOU Y, WANG B, LIU C H, *et al.* Polyanthraquinone-based nanostructured electrode material capable of high-performance pseudocapacitive energystorage in aprotic electrolyte[J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 654-661.
- [12] SONG Z P, QIAN Y M, G M L, *et al.* Polyanthraquinone as a reliable organic electrode for stable and fast lithium storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(47): 13947-13951.
- [13] SUN M Q, WANG G C, YANG C Y, *et al.* A graphene/carbon nanotube@p-conjugated polymer nanocomposite for high-performance organic supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2015, 3 (7): 3880-3890.
- [14] HAEUPLER B, WILD A, S U S. Carbonyls: powerful organic materials for secondary batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(11): 1402034.
- [15] LIANG Y L, TAO Z L, CHEN J. Organic electrodes: organic electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2 (7): 742-769.
- [16] KIM K. Design strategies for promising organic positive electrodes in lithium-ion batteries: quinones and

carbon materials[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(42): 12009-12023.

[17] LIU K, ZHENG J M, ZHONG G M, *et al.* Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinonyl sulfide) (PDBS) as a cathode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Material Chemistry, 2011, 21(12): 4125-4131.

[18] LEE W, SUZUKI, S, MIYAYAMA, M. Electrochemical properties of poly(Anthraquinonyl sulfide)/graphene sheets composites as electrode materials for electrochemical capacitors[J]. Nanomaterials, 2014, 4(3): 599-611.

[19] SONG Z P, XU T, GORDIN M L, *et al.* Polymer-graphene nanocomposites as ultrafast-Charge and -discharge cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. Nano Letter, 2012, 12(5): 2205-2211.

[20] SUN L M, WANG X G, WANG Y R, *et al.* Roles of carbon nanotubes in novel energy storage devices[J]. Carbon, 2017, 122: 462-474.

[21] YU Y T, CUI C J, QIAN W Z, *et al.* Carbon nanotube production and application in energy storage[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2013, 8(2): 234-245.

[22] XUE L, LI J X, HU S, *et al.* Anthracene based organodisulfide positive active materials for lithium secondary battery[J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(10): 903-906.

[23] ZHAN L Z, SONG Z P, SHAN N, *et al.* Poly(tetrahydrobenzodithiophene): high discharge specific capacity as cathode material for lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 193(2): 859-863.