

分类号：TS103.8

单位代码：10363

密 级：公 开

学 号：2210420122

题 目 碳纳米纤维基超级电容器复合电极制备及电化学性能优化研究

英文并列

题 目 PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL
PERFORMANCE OF COMPOSITE ELECTRODE
FOR CARBON NANOFIBER-BASED
SUPERCAPACITOR

学生姓名： 程亚玲

指导教师： 徐珍珍

校外导师： 吴波（企业导师）

专 业： 材料与化工

研究方向： 先进纤维材料及应用

论文答辩日期： 2024 年 05 月 24 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：程亚玲

日期：2024年5月24日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：程亚玲

指导教师签名：徐子平

日期：2024年5月24日

日期：2024年5月24日

学位论文作者签名：程亚玲

日期：2024年5月24日

碳纳米纤维基超级电容器复合电极制备及电化学性能优化研究

摘要

超级电容器是一种新型环保的储能器件，拥有较高的功率密度、快速充电放电的能力、较长的循环使用寿命以及优异的安全性。因此，在储能领域已成为重点的研究对象。电极是超级电容器的重要组成部分之一，对超级电容器的性能具有重要的影响。超级电容器的电极可根据不同的储能机理分为两类，一类是建立在双电层机理上的碳基电极，另一类是基于赝电容储能机理的导电聚合物或金属氧化物电极。

近几十年来，随着静电纺技术的发展与进步，碳纳米纤维已经慢慢走进人们的日常生活中。碳纳米纤维有着优异的纳米结构、较高比表面积、优异的导电性、优秀的循环稳定性以及简单的制备方法，非常适合应用于超级电容器的电极材料领域。然而，相比于导电聚合物和金属氧化物，碳纳米纤维具有较低的比电容，导致其所组成的器件具有较低的能量密度。因此，本文目的是如何提高碳纳米纤维的比电容，优化超级电容器的电化学性能。本文主要的研究内容如下：

(1) 以聚丙烯腈(PAN)为碳源，聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为制孔剂，将两者共混于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中制备纺丝液，在纺丝液中加入不同比例的氯化锡(SnCl_2)，通过静电纺丝、预氧化和碳化后制备二氧化锡掺杂的多孔碳纳米纤维材料($\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$)。分别利用多种表征手段，包括扫描电子显微镜(SEM)、氮气吸附-脱附以及X射线光电子能谱(XPS)，对所制备材料的结构和电化学进行了测试和分析。研究表明，当PAN: SnCl_2 =1:0.75时，所制备的多孔碳纳米纤维比表面积达到了 $371.66 \text{ m}^2/\text{g}$ ，总孔体积达到 $0.235 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，微孔含量高达62%。将其

作为超级电容器的电极材料，涂覆在电极集流体（泡沫镍）上，电流密度为 1 A/g 时，比电容高达 539 F/g。在二电极体系下，依旧表现出稳定的电化学性能，由 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}-0.75$ 组成的对称超级电容器在电流密度为 1 A/g 条件下，比电容可以达到 138 F/g，能量密度为 75 Wh/kg。在电流密度为 10 A/g 下，经过 10000 次循环充放电测试，比电容的保持率可以达到 92%，表现出了优异的循环稳定性能。将 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}-0.75$ 电极材料涂敷在导电非织造布上，其比电容可高达 845 F/g。以上结果表明， $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 电极材料具有优异的电化学性能，在能源储存领域具有较好的应用前景。

（2）以 PAN 为碳源，PMMA 为制孔剂，将两者共混于 DMF 中制备纺丝液，通过静电纺丝技术制备纳米纤维，碳化后得到多孔碳纳米纤维。再将多孔碳纳米纤维与硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 通过一步水热反应法复合，制备氢氧化氧铁复合的多孔碳纳米纤维 ($\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$)。分别采用 SEM、XPS、氮气吸-脱附等表征手段对所制备材料的结构和电化学性能进行测试分析。研究表明，当水热反应温度为 160℃ 时，所制备的 $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ 性能最佳。 $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ 的比表面积为 56.5 m^2/g ，总孔体积为 0.047 cm^3/g 。当电流密度高达 1 A/g 时，比电容为 1825 F/g。在电流密度为 10 A/g 的条件下，经过 2000 次的循环充放电后，比电容保持率可以达到 83%。进一步拓展了碳纳米纤维在能源储存领域中的应用。

关键词：碳纳米纤维，超级电容器，电化学，二氧化锡，氢氧化氧铁

PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF COMPOSITE ELECTRODE FOR CARBON NANOFIBER- BASED SUPERCAPACITOR

ABSTRACT

Supercapacitors are a new environmentally friendly energy storage device, featuring relatively high-power density, rapid charge-discharge capability, long cycle life, and excellent safety. Therefore, they have become a focus of research. One of the important components of supercapacitors is the electrode, which plays a crucial role in determining the performance of supercapacitors. The electrodes of supercapacitors can be classified into two categories based on different energy storage mechanisms: one is carbon-based electrodes based on the double-layer mechanism, and the other is electrodes made of conductive polymers or metal oxides based on the pseudo-capacitance storage mechanism.

In recent decades, with the development of electrospinning technology, carbon nanofibers have gradually entered people's daily lives. Carbon nanofibers possess excellent nanostructure, high specific surface area, outstanding conductivity, excellent cycling stability, and simple fabrication methods, making them highly suitable for application in the field of supercapacitor electrode materials. However, compared to

conductive polymers and metal oxides, carbon nanofibers have lower specific capacitance, resulting in devices with lower energy density. Therefore, improving the specific capacitance of carbon nanofibers and optimizing the electrochemical performance of supercapacitors is a meaningful research topic. The main research contents of this paper are as follows.

(1) Polyacrylonitrile (PAN) is the carbon precursor and polymethylmethacrylate (PMMA) is the pore-making agent were blended in N, N-dimethylformamide (DMF) to prepare the spinning solution. Different proportions of tin chloride (SnCl_2) were added to the spinning solution, for preparation of dioxide-doped porous carbon nanofibers ($\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$) by electrospinning method, pre-oxidation, and carbonization. The physical and chemical properties of the prepared materials were measured and analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and other characterization methods. Research has shown that when $\text{PAN}:\text{SnCl}_2=1:0.75$ was used to prepare $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$, the specific surface area can reach $371.66 \text{ m}^2/\text{g}$, the total pore volume can reach $0.235 \text{ cm}^3/\text{g}$, and the micropore content can reach up to 62%. The $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ were then applied to the electrode of the supercapacitor, with nickel foam serving as the current collector for the electrode. Under the current density of 1 A/g , the specific capacitance was as high as 539 F/g . In the two-

electrode system, the electrochemical performance is still stable. At current density of 1 A/g, the specific capacitance can reach 138 F/g, the energy density was 75 Wh/kg. And the cycle stability was good. At current density of 10 A/g, rate performance was 92% after 10,000 constant current charging and discharging. The best performance sample is coated on the conductive silver paste conductive nonwovens fabric to make an electrode. The prepared electrode has a specific capacitance as high as 845 F/g. This result indicates that $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ have good electrochemical performances and promising application prospects in the energy field.

(2) PAN as a carbon source and PMMA as a pore-forming agent were blended in N, N-dimethylformamide (DMF) to prepare the spinning solution. Carbon nanofibers are prepared by electrospinning and carbonized. Then, the porous carbon nanofibers were blended with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and prepared by a one-step hydrothermal method at different reaction temperatures to form composites of iron oxide hydroxide and porous carbon nanofibers ($\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$). The physical and chemical properties of the prepared materials were tested and analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and other characterization methods. Research has shown that when the hydrothermal reaction temperature is 160°C , the prepared $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ has the best performance. The specific surface area of $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ material is $56.5 \text{ m}^2/\text{g}$, the total pore volume was

0.047cm³/g. When the current density is 1 A/g, the specific capacitance is 1825 F/g. Under the high current density of 10 A/g, after 2000 cycles of charging and discharging, the specific capacitance retention rate is 83%. The application of carbon nanofibers in energy is further expanded.

KEYWORDS: Carbon nanofibers, Supercapacitors, Electrochemistry, Tin dioxide, Iron oxyhydroxide

目录

摘要	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1. 引言.....	1
1.2 超级电容器的分类与应用.....	2
1.2.1 超级电容器的分类.....	2
1.2.2 超级电容器的应用.....	3
1.3 静电纺丝技术.....	3
1.4 水热法.....	4
1.5 电极材料介绍.....	5
1.5.1 碳材料.....	5
1.5.2 导电聚合物.....	5
1.5.3 金属氧化物及其氢氧化物.....	6
1.6 本文的研究目的与内容.....	6
1.6.1 研究目的.....	6
1.6.2 研究内容.....	7
第 2 章 实验材料与表征方法.....	8
2.1 实验材料和仪器.....	8
2.2 表征方法.....	9
2.2.1 扫描电子显微镜测试.....	9
2.2.2 透射电子显微镜测试.....	9
2.2.3 比表面积及孔结构测试.....	9
2.2.4 X 射线衍射测试.....	9
2.2.5 X 射线电子能谱测试.....	9
2.2.6 热重测试.....	10
2.2.7 傅里叶变换红外光谱测试.....	10

2.2.8 拉曼光谱测试.....	10
2.3 电化学性能测试.....	10
2.3.1 循环伏安法.....	10
2.3.2 恒电流充放电测试.....	10
2.3.3 交流阻抗测试.....	11
2.3.4 三电极体系.....	11
2.3.5 二电极体系.....	12
第 3 章 静电纺丝制备氧化锡掺杂多孔碳纳米纤维及其电化学性能.....	13
3.1 引言.....	13
3.2 实验部分.....	13
3.3 结果与讨论.....	14
3.3.1 形貌表征分析.....	14
3.3.2 孔结构分析.....	17
3.3.3 X 射线衍射分析.....	18
3.3.4 拉曼光谱分析.....	20
3.3.5 红外分析.....	20
3.3.6 X 射线电子能谱分析.....	21
3.3.7 电化学性能研究.....	23
3.4 本章小结.....	29
第 4 章 水热法制备氢氧化氧铁掺杂多孔碳纳米纤维及其电化学性能.....	31
4.1 引言.....	31
4.2 实验部分.....	31
4.3 结果与讨论.....	32
4.3.1 形貌表征分析.....	32
4.3.2 孔结构分析.....	34
4.3.3 X 射线衍射分析.....	35
4.3.4 X 射线电子能谱分析.....	36
4.3.5 电化学性能研究.....	36

4.4 本章小结.....	41
第 5 章 结论与展望.....	42
5.1 结论.....	42
5.2 展望.....	43
参考文献.....	44

第 1 章 绪论

1.1. 引言

在当今高速发展的时代，同时伴随着许多问题出^[1]，如能源短缺和环境污染等^[2]。因此，开发新型的储能设备变得至关重要。尤其是在探讨可循环利用且环保的能源储存设备，如超级电容器（Super-Capacitor, SC）等方面的研究，以满足当今社会对能源的迫切需求，是一个备受关注的研究方向^[3]。超级电容器在环保能源存储应用领域中有很广阔的发展前景，因为其具有充放电快、功率密度高、循环寿命性长以及对环境友好等优点^[4]。在移动柔性电子设备^[5]、航空航天、可再生能源生产和电动汽车等领域具有广泛的应用前景。但是，超级电容器的能量密度相对较低，严重阻碍了其在储能领域的发展。电极材料作为超级电容器的关键组成部分，其电化学性能、稳定性、比表面积以及孔隙率等多个因素，直接对超级电容器的性能产生影响^[6]。所以，为了解决这一问题，研究电极材料^[7]是改善超级电容器能量密度较低现状的主要手段之一。因此，开发具有理想电容的电极材料已经成为主要研究热点。

目前为止，电极材料主要包括碳材料、过渡金属氧化物和导电聚合物这三大类。这些材料因其独特的电化学性能和特性，在超级电容器领域扮演着不可或缺的角色^[8]。其中，碳材料因其优异的导电性、较小的内阻以及较高的比表面积等优点，广泛应用于能源储存领域。为了进一步提高超级电容器的性能，可以对碳材料结构性能进行改进。目前市面上应用在电极材料方面的碳材料有碳纳米管、碳纳米球和碳纳米纤维等。其中，碳纳米纤维具有较高的比表面积和丰富的孔隙结构，以及优异的稳定性，被广泛关注。针对碳纳米管纤维的制备，研究人员提出静电纺丝的方案，其具有简便的制备步骤和易于调控的工艺参数。例如，在静电纺加工中，可以调节施加的静电场力的大小或改变纺丝液的性质来改变纳米纤维的直径和形态。因此，静电纺丝非常适合用于制备纳米纤维材料。

制备碳纳米纤维的主要原料有聚丙烯腈（PAN）、沥青、酚醛树脂、聚酰亚胺等^[10,11]。其中，PAN 具有良好的可纺性、较高的碳产率以及较低的成本等优

点^[11]，已成为制备碳纳米纤维的良好前驱体。研究表明，碳纳米纤维是超级电容器的良好电极材料，为了进一步提高碳纳米纤维电极的电化学性能，需要增加碳纳米纤维的比表面积和孔隙率。因此，可以通过改变静电纺丝技术的工艺参数来构筑中空、多孔结构的复杂多样的碳纳米纤维材料^[12]。除此之外，将碳纳米纤维与金属氧化物或导电聚合物等赝电容材料复合，得到高活性的碳纳米纤维复合材料。一方面，多孔碳纳米纤维具有较高的比表面积，可以提供更多的离子存储空间，改善双电层储能能力。另一方面，赝电容材料可以提供更多的活性位点，进一步优化超级电容器的电化学性能。

1.2 超级电容器的分类与应用

1.2.1 超级电容器的分类

超级电容器，又称为电化学超级电容器或者超级电池^[13]，是具有充放电快、功率密度高、循环寿命性长、充放电能力优异以及对环境友好等优点的新型储能设备^[14]。与传统锂离子电池这类化学电源相比，超级电容器可循环利用，更加环保^[15]。

超级电容器是由电极、集流体、隔膜和电解液组成。其工作原理是基于物理吸附、双电层和氧化还原反应等现象，从而达到储存与释放电能的目的。超级电容器储存电能的能力由电极材料的表面积、电解质的离子浓度以及介质的厚度所决定。能量储存是通过对电容器施加电压，正负电荷产生分离，从而在电容器板上储存能量，并不是通过化学反应来实现。根据超级电容器的储能机理，可分为法拉第赝电容器、双电层电容器和混合型电容器^[16]。

双电层电容器：一种储能器件，以其容量大、体积小、使用寿命长以及稳定性强等特点而广受青睐。被广泛的应用在存储器件的后备电源、太阳能电池的二次电源^[17]等领域，发挥着重要的作用。双电层电容器^[18]的工作原理建立在双电层理论的基础上，电解液中正负离子通过静电吸附作用，在电极界面上形成一个由电荷组成的紧密的双电层结构（界面双电层）。产生该双电层的原因是电极界面上有一个阻挡层，使得左右两边的电荷无法穿过阻挡层相互中和，从而形成电势差，达到能量储存的目的。目前的研究进展如：Bandara等^[19]研究了使用烧结陶瓷粘结剂的活性炭基超级电容器电极的电化学性能。Li等^[20]总结了

植物源活性炭在双电层电容器(EDLCs)中的应用。

法拉第赝电容器：法拉第赝电容器^[21]的工作原理相似于电池。在电极的表面或内部，快速的产生可逆的氧化还原反应或化学吸脱附，即电极和电解质之间通过电荷的传递，将电能转化成化学能从而达到电能存储的目的。在电极充电的过程中，可以看作有一个外加电场施加在电极上，电解质中的电子或离子在该电场力的作用下发生转移至电极表面，发生电化学反应，实现电荷储存，即产生法拉第赝电容。在电极材料的物理结构性能完全相同的条件下，法拉第赝电容器的比容量却比双电层电容器的比容量高出十倍甚至百倍。目前的研究进展如：冯东阳^[22]让非对称型超级电容器正、负电极在不同的电位区间内储能，组装非对称超级电容器是提升比电容和工作电压提高超级电容器的能量密度的有效途径。Hu 等^[23]通过引入额外的法拉第赝电容来解决碳基超级电容器低能量密度的瓶颈。

混合型电容器^[24]是结合了双电层电极和法拉第赝电极的优点，同时改善了这两种电容器的不足。混合型电容器具有高功率密度、高能量密度以及循环稳定性高等优点。目前的研究进展如：Zhang 等^[25]设计了具有高存储容量和稳定结构的钠离子混合电容器。Zhao 等^[26]通过水热法合成 CoMoO_4 纳米棒，制备出兼具电池和电容器优点的钠离子混合电容器。

1.2.2 超级电容器的应用

超级电容器性能优异，在很多领域都有广泛的应用，比如消费电子领域，作为存储器、微型计算机、系统主板和钟表等的备用电源；作为电动汽车和混合动力电动汽车的动力电源，美国、日本、俄罗斯等国家已经投入运营，且运营状况良好；作为内燃机车启动电源，解决了卡车在冬天重启困难以及怠速停车，从而产生的能源浪费问题等；在电力系统方面，作为太阳能电池的辅助电源等，除此以外，还解决了电力系统储能低和漏电造成的问题，降低了成本的同时保护环境；在军事航空航天方面，超级电容器作为武器、潜艇、导弹以及航天飞行器等领域的电源。

1.3 静电纺丝技术

纳米纤维材料在新型纤维材料领域是一个无法被取代的重要角色。制备纳

米纤维的方法有很多,如静电纺丝法、模板法以及气相沉积法等。其中,静电纺丝技术是制备碳纳米纤维最简单的方法之一。是指在聚合物溶液/熔体上施加高压静电场力,使其在静电场里的作用下产生喷射拉伸,在空气中固化得到纳米纤维的方法。如今,静电纺丝是一种成熟且简单方便的制备纳米纤维的技术。相比较于其他纳米纤维的制备方法,静电纺丝具有设备简单、工艺成熟、工艺参数调节方便、操作简单,且可连续制备纳米纤维等优点。

目前为止,已经有很多学者在这方面进行研究,如于川力等^[27]依据静电纺丝的原理,介绍了试验参数对静电纺丝技术的影响,同时探究了静电纺丝纳米纤维的应用。Gao 等^[28]通过同轴静电纺丝法得到了镍铁氧体狭缝改性的中空碳纤维。Yu 等^[29]通过简单的单针头静电纺丝法和调节碳化温度,制备了树枝状三维(3D)钴酸镁/C 纳米纤维。杨海贞等^[30]总结了静电纺丝制备聚苯胺(PANI)基纳米纤维的研究现状,通过采用静电纺丝技术,成功制备 PANI(聚苯胺)纳米纤维,进一步提升 PANI 材料的性能。催启征^[31]对静电纺丝法做了较全面的总结,对机理和改进方法进行了介绍,对影响因素做了细致的分析,还对无机纳米纤维的应用做了简单的展望。

1.4 水热法

水热法是指将原料放入密封的压力容器中,在高温、高压的条件下进行水热反应得到粉末状的材料的方法。其中,以液体作为溶剂,将固态材料研磨成粉末溶解在溶剂中作为原料,水热反应后的溶液还需进行离心分离、洗涤、干燥等步骤。与其他粉体材料制备方法相对比,水热法制备的粉末状材料具有发育晶粒较完整,较小粒度,且分布均匀,较轻的颗粒团聚等特点。对实验原料的要求很低,即使是便宜的原材料也可以制备出理想的材料。

如今,关于这一领域的研究已经相当丰富,如郭维敏等^[32]通过水热法合成的二硫化钼(MoS_2)纳米材料,其在储能、光催化、电催化析氢领域具有广泛的应用前景,并总结了近年来水热合成纳米 MoS_2 的研究进展。Almalki 等^[33]使用水热法制备 Mn 掺杂的 MnO_2 材料,提高 MnO_2 的电化学效率,应用于超级电容器领域。Jothi 等^[34]使用水热法合成了类似于桑葚果(MPF)结构的铋复合钒酸铋(Bi@BiVO_4),具有高效、稳定的赝电容。韩晨晨^[35]通过两步水热法和一

步水热法分别制备钴镍二元金属硫化物 ($\text{Co Ni}_2\text{S}_4$) 电极材料, 通过改变工艺参数制备出电化学性能最佳的 $\text{Co Ni}_2\text{S}_4$ 电极材料。

1.5 电极材料介绍

1.5.1 碳材料

碳材料具有较大的表面积、优异的导电性能、较高的孔隙率以及多样化的孔隙结构、优异的循环稳定性等优点, 在电极材料方面具有非常广阔的前景。碳材料可以分为以下几类: 石墨烯、活性炭、多孔碳材料、碳纳米管材料等, 碳材料一直以其优异的性能吸引着人们的广泛关注。

活性炭^[36]是通过将有机原料(煤、果壳、木材等)炭化, 再通过活化制备, 具有较高的比表面积、较多的表面化学基团以及较强的吸附能力等优点。制备方法有: 化学活化法(氯化锌活化法、磷酸活化法、氢氧化钾活化法), 物理活化法, 气体活化法、物理与化学活化法相结合(催化活化、微波辅助化学活化、物理-化学一体化制备技术)等。

碳纳米管材料^[37]是一种具有特殊结构的一维量子材料, 因为其独特的结构, 在力学性能、电化学性能等方面都表现优异。因此, 受到了众多研究学者的关注。其制备方法有很多, 如化学气相沉积法、气体燃烧法、固相热解法以及聚合反应合成法等。

石墨烯材料^[38]与碳属于同素异形体, 即碳原子以 sp^2 杂化键合, 形成单层六边形蜂窝晶格石墨烯。其具有优异的电学性能、力学性能、光学性能等特点, 在能源、生物医药等领域具有广泛应用, 被认定为一种具有未来革命性的材料。制备方法有氧化还原法、机械剥离法、化学气相沉积法以及碳化硅外延法等。

多孔碳材料^[39]具有较高的比表面积、丰富的孔隙结构, 优异的电化学性能等特点。以活性炭材料为基础, 制备出的多孔碳材料被广泛应用于双电层电容等领域。同时, 多孔碳材料可以作为导电高分子或者过渡金属氧化物、催化剂等材料载体, 在锂离子电池、电容器、催化剂、过滤和吸附材料、抗菌剂等领域都有广泛的应用。

1.5.2 导电聚合物

导电聚合物^[40]具有电学和光学特性、出色的机械性能和可加工性, 以及优

良的电化学氧化还原性能等特点。此外，其制作成本低，制作方法简单易行，在诸如电子器件和电化学器件等领域发挥着重要作用。同时，导电聚合物具有出色的柔韧性，近几年，在可穿戴设备领域展现出了广阔的应用前景。然而，其循环寿命较低的缺点严重阻碍了该材料的进一步发展。

常见的导电聚合物有聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等，适用于赝电容电极材料。但其机械稳定性差、内阻大的缺点，不利于导电聚合物的发展。为了改善这些缺点，利用导电聚合物易于加工、性能可调节等特点，通过在聚合物基体中加入其他材料，融合两者的机械性能或其他物理性能，从而改善其机械、电学、热学等性能。

1.5.3 金属氧化物及其氢氧化物

过渡金属氧化物^[41]及其氢氧化物^[42]具有容量高、成本低、适合商业化发展等优点，得到社会的广泛关注。但研究发现，过渡金属氧化物及其氢氧化物也存在一些问题，具体表现在充放电的过程中，体积会发生明显的变化，导致电极材料粉化，破坏其与集流体的良好接触，从而导致电池容量大幅度下降。而且金属氧化物及其氢氧化物的电阻率较大，也会使储能器件的倍率性能变差，这个问题会导致电极不能顺利、快速的进行充放电。不过研究人员可以采用纳米化处理、复合以及表面修饰的方法，解决上述的不足之处。

1.6 本文的研究目的与内容

1.6.1 研究目的

本文的研究目的是在多孔碳纳米纤维材料的研究基础上，进一步提升多孔碳纳米纤维的电化学性能，并拓展其领域应用。其中，多孔碳材料具有独特的结构特征、较高的比表面积、丰富的形貌、易于控制的表面功能、良好导电性能以及优异物理化学稳定性等特点，极大推进了能量存储领域的发展。以此为基础，通过静电纺丝技术和一步碳化法制备多孔碳纳米纤维与金属氧化物复合材料，以及通过水热法制备非晶的铁系氢氧化物与多孔碳纳米纤维复合材料。研究金属氧化物的复合比例和涂覆集流体对电极材料结构和性能的影响，以及水热反应温度对铁系氢氧化物复合材料的结构和性能的影响。通过多孔碳纳米纤维与金属氧化物与铁系氢氧化物复合，提高电极材料的性能，从而增强储能

设备的整体性能，并拓展其在应用领域的适用性。

1.6.2 研究内容

本文以 PAN 为碳源，PMMA 为制孔剂，将 PAN、PMMA 溶解在 DMF 中，分别加入不同质量的 SnCl_2 。采用静电纺丝技术和一步碳化法制备不同比表面积、孔隙率、孔径分布等孔特性的 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 材料，探究了不同纺丝液质量比对该材料结构与性能的影响。再以多孔碳纳米纤维为载体，与九水硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 经水热反应复合制备 $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ 材料。将上述两种材料分别制备成电极，在三电极体系、两电极体系中测试他们的电化学性能，研究作为超级电容器电极材料的应用。研究内容如下：

(1) 以 PAN 为碳源，与制孔剂 PMMA 加入 DMF 中，在油浴 60°C 下搅拌至溶液透明，再加入不同质量比的 SnCl_2 搅拌至溶液呈现均匀透明的黄色液体（纺丝液），在通过静电纺丝机制备成纳米纤维，将制备的纳米纤维放入炭化炉，通过预氧化、碳化后制备 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 材料，得到不同比表面积、孔隙率、孔径分布等孔特性的碳纳米纤维。通过深入研究其孔隙特性，探究不同质量比的 SnCl_2 对 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 材料的结构性能的影响。将其制备成电极，组装成超级电容器进行电化学性能测试，研究将 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 材料涂覆在不同电极集流体上，对电极材料的电化学性能的影响。

(2) 在制备 PCNFs 的基础上，将 PCNFs 研磨成粉末，并将其加入溶解了 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和碳酸氢铵 (NH_4HCO_3) 的无水乙醇中，倒入反应釜，在不同温度下进行水热反应，待反应结束后取出烘干，得到 $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ 材料。研究不同水热反应温度对 $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ 材料的比表面积、孔隙率、孔径分布等结构性能的影响。再将其制备成电极，并组装成超级电容器，进行电化学性能测试，研究其作为超级电容器电极材料的电化学性能，从而制备具有高性能的电极材料，进一步提升超级电容器的整体性能，并拓展其在储能领域的应用。

(3) 本文通过采用 SEM、XRD、Raman、FTIR、XPS 以及 N_2 吸附脱附等测试表征方法，对 PAN 基多孔碳纳米纤维及其复合材料的形貌、微晶结构、化学组成以及孔特性等方面进行分析，探究样品的孔隙结构特性，研究其比表面积和总孔体积及孔径分布情况。

第 2 章 实验材料与表征方法

2.1 实验材料和仪器

表 2-1 实验材料和实验试剂

Tab.2-1 Experimental materials and experimental reagents

原料及试剂名称	规格	生产厂家
PAN	重均分子量为 150000 g/ml	东莞市豪圣新材料有限公司
PMMA	重均分子量为 35000 g/ml	国药集团化学试剂有限公司
N, N-二甲基甲酰胺	分析纯	上海阿拉丁生化科技有限公司
聚偏二氟乙烯	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
导电炭黑	分析纯	太原力之源科技有限公司
泡沫镍	/	太原力之源科技有限公司
无水乙醇	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
导电非织造布	/	/
九水硝酸铁	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
氯化锡	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
碳酸氢铵	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司

表 2-2 实验仪器

Tab.2-2 experimental apparatus

实验仪器	型号规格	生产厂家
静电纺丝机	JDF05	长沙纳仪仪器科技有限公司
真空管式高温烧结炉	GSL1600X	合肥科晶材料技术有限公司
电化学工作站	CS2350H	武汉科思特公司
电热鼓风干燥箱	D2F-6020	上海恒科学仪器有限公司
磁力搅拌器	84-1A	上海司乐仪器有限公司
电子天平	H2K-FAZ105	福建华志电子科技有限公司

续表 2-2

扫描电子显微镜	Gemini SEM500	德国蔡司公司
比表面积测试仪	Autosorb-iQ-C	美国康塔仪器公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet iS50	美国 Nicolet 公司
X 射线光电子能谱	K-alpha	美国 Thermo Fisher 公司
水热反应釜	50 ml	西安常仪仪器设备有限公司

2.2 表征方法

2.2.1 扫描电子显微镜测试

本文使用的是 Gemini SEM500 型扫描电子显微镜 (SEM)，观察样品的表面形貌。首先，使用研钵将制备的样品研磨成粉末状，再通过对样品粉末表面进行喷金处理后，将少量粉末粘黏在导电胶粘上后，再进行测试。

2.2.2 透射电子显微镜测试

本文使用的是 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM)，观察样品的表面和孔结构。首先，使用研钵将制备的样品研磨成粉末状，再滴入适量的酒精，吸取一滴液体滴在微栅支持膜上，等酒精完全挥发后方可进行测试。

2.2.3 比表面积及孔结构测试

本文测试使用的是 Autosorb-iQ-C 型比表面积测试仪，通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 模型、DFT (Density Functional Theory) 模型、BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 模型这三种方法来计算多孔碳纳米纤维的比表面积和孔隙结构。

2.2.4 X 射线衍射测试

本文使用的是 X'Pert3Powder 型 X 射线衍射仪器，通过对试验样品进行 X 射线衍射，得到衍射图形。分析试验样品的内部存在的原子、物质构成或者存在的分子状态等重要信息。在常温或者特定条件的温度的情况下，可以对多种固体形态的样品进行分析。在生物学、材料学和化学等领域有着广泛应用。

2.2.5 X 射线电子能谱测试

本文使用的是 K-alpha 型光电子能谱 (XPS)，对多孔碳纳米纤维进行测试表征分析，在真空度为 3×10^{-7} Pa 的实验条件下，使用 K α X 射线 ($H\nu=1487$ eV) 作为光源。

2.2.6 热重测试

本文使用的是 TG449 CTG-DSC 同步热分析仪, 使用该技术可以对多种物质进行细致的研究和评估, 包括相变、结晶温度、结晶时间、反应动力学、氧化稳定性、纯度、定量热焓、比热、吸附水、寿命评价、结晶水、挥发分等方面, 以及分析其 DTA、TG、TG-DTA 和 DSC 等。

2.2.7 傅里叶变换红外光谱测试

本文傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试使用的是 Nicolet iS50 型测试仪, 可用于分析试验样品的化学结构, 扫描范围设定为 $500\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 。可以对无机物质和有机物质进行定量分析, 结构定性分析等。

2.2.8 拉曼光谱测试

本文采用激光共焦扫描成像拉曼光谱仪 (Raman, XploRAPLUS) 进行测试, 主要用于评估多孔碳纳米纤维的石墨化程度。该仪器的激发波长为 532 nm 。

2.3 电化学性能测试

2.3.1 循环伏安法

循环伏安法 (Cyclic voltammetry, CV) 的测试原理是通过快速线性扫描的方式, 向工作电极施加一种三角波脉冲电压, 利用改变电极电位的方法, 获得电流-电压曲线。分析这一过程是否存在可逆反应, 以及是否产生了中间产物和新产物。在理想状态下, 当产生恒定电流时, 电极循环伏安曲线具有矩形结构。但实际情况, 循环伏安曲线并不是矩形而是类矩形。当电极在充放电过程中产生氧化还原反应时, 循环伏安曲线上下会出现弯曲凸起的峰, 为一对氧化还原峰。利用循环伏安曲线的这一明显特征, 分析其电化学性能。本文使用的是武汉科思特 CS2350H 型电化学工作站, 对试验样品电极进行 CV 测试, 扫描速率范围为 $5\sim200\text{ mV/s}$, 在三电极体系下, 电压窗口设置 $-1\sim0\text{ V}$, 在两电极体系下, 电压窗口设置 $0\sim1\text{ V}$, 进行电化学性能测试分析。

2.3.2 恒电流充放电测试

恒电流充放电 (Galvanostatic charge-discharge, GCD) 的测试方法是设定合适的电压范围, 在恒定的电流条件下, 进行电极的充放电测试。这个过程中会记录电压随时间变化的曲线, 并且根据这些数据计算出比容量。理论上, 恒电

流放电曲线是体现的一个完美的对称的等腰三角形状，但是实际上，测试过程中存在一些不稳定因素，测试得到的 GCD 曲线形状会产生变形，并非为一个对称三角形。因此，当超级电容器进行充放电时，如果发生了氧化还原反应，这种反应的形变可以从恒电流充放电（GCD）曲线中观察到。

2.3.3 交流阻抗测试

交流阻抗（EIS）是利用电化学系统的电势（或电流）生成小振幅正弦交流信号作为扰动信号，测试系统中的电势（或电流）会随振幅频率变化。此时，出现一个依据交流阻抗测试时间变化而产生改变的响应信号。分析这两个信号之间的关系，从而计算出电极材料的阻抗值。分析得出与整个电极系统相同的电路图，依据这个等效电路关系，分析电荷转移内阻等重要数据。

根据电化学阻抗谱（Electrochemical impedance spectroscopy, EIS）图谱分析，等效串联内阻（ R_s ）由图中半圆型与 X 轴（ Z' ）的截距表示。而电荷转移内阻（ R_{ct} ）则由高频区域半圆的直径表示，其含义是电极和电解质之间存在的阻力。低频区域的直线所代表的是 Warbury 内阻，这直线反映了离子在电解质中的扩散以及电容器的响应情况。本文测试中将 EIS 测试的交流振幅参数为 5 mV，频率范围参数为 0.01~10000 Hz。

2.3.4 三电极体系

三电极测试体系由工作电极（WE），辅助电极（CE），参比电极（RE）组成。在这里，CE 和 WE 组成极性电流电路，RE 和 WE 组成电位测量回路。由于三电极测试体系中的 RE，会消除电极在极化过程中产生的误差。因此，三电极测试系统非常适合用来研究各种材料的电化学性能。本文测试使用的是 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的复合的多孔碳纳米纤维作为 WE，铂片（Pt）作为 CE，汞/氧化汞（Hg/HgO）作为 RE，水系电解质使用的是 2 M 的 KOH 溶液，实验中电压区间参数设置为 -1~0 V，分别使用循环伏安法（CV）、恒流充放电法（GCD）以及交流阻抗法（EIS）进行电化学性能测试，其中 CV 测试扫描速率为 5-200 mV/s；GCD 测试电流密度范围为 0.5~20 A/g，三电极体系下的电极材料比电容计算公式^[43]为：

$$C_i = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2-1)$$

式中： C_i 是质量比电容（F/g）； I 是电流（A）； Δt 是放电时间（s）； m 代表为活性材料的质量（g）； ΔV 是电压窗口大小（V）。

2.3.5 二电极体系

在二电极测试体系下，两个测试电极均采用复合的多孔碳纳米纤维材料制备而成。这两个电极被组装成对称的超级电容器，在电化学工作站进行了二电极体系测试。本文实验中二电极测试体系下，依旧使用的水系电解质，2 M 的 KOH 水溶液。分别测试循环伏安法（CV）、恒流充放电法（GCD）。其中根据 GCD 曲线来计算电极材料的比电容，计算公式为^[43]：

$$C_d = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2-2)$$

能量密度计算公式为：

$$E = C_d \times \frac{\Delta V^2}{7.2} \quad (2-3)$$

功率密度计算公式为：

$$P = 3600 \times \frac{E}{\Delta V} \quad (2-4)$$

式中： C_d （F/g）质量比电容（F/g）； I 是电流（A）； Δt 是放电时间（s）； m 代表为活性材料的质量（g）； ΔV 是电压窗口大小（V）。

第3章 静电纺丝制备氧化锡掺杂多孔碳纳米纤维及其电化学性能

3.1 引言

与锂离子电池^[44]和传统电容器^[45]相比,超级电容器拥有比电容高、循环性能优异以及充放电速率快等特点,引起了社会广泛的关注。电极材料作为超级电容器中不可或缺的组成部分,通常分为碳材料、金属氧化物和导电聚合物这三种类型。为了克服单一材料在超级电容器领域应用中存在的局限性,通过静电纺丝技术制备碳材料与金属氧化物复合的新型复合材料,该材料不仅具备双电层电容器的优点,同时还保留了赝电容电容器的优势,将这两种电容器的优点融合在一起,改善传统电容器的缺陷。

氧化锡(SnO_2)具有在空气中的热稳定性高、高理论容量、成本低和绿色环保等特点,拥有广阔的开发潜力以及广泛的应用前景^[46]。已经广泛应用于多个领域,并且在不同领域展现出了卓越的性能,如气体传感器^[47]、催化剂载体^[48]、催化剂^[49]、晶体管^[50]、锂离子电池电极、染料敏化太阳能电池^[51]、超级电容器等方面。因此,将其与多孔碳纳米纤维进行复合,以改善单一材料的结构和性能,制备出性能更加优越的复合材料。

3.2 实验部分

本文采用 PAN 为碳源, PMMA 作为制孔剂,并以 DMF 为溶剂。按照一定的质量比配置 PAN/PMMA 纺丝液(7:3)^[52],在 60℃油浴锅中搅拌 8 小时后,将制备好的纺丝液转移到 10 ml 的注射器中。针头与收集纤维的滚筒之间的距离调整为 15 cm,外加电压设定为 16 V,推进速度 1.0 ml/h,滚筒转速 250 r/min,在静电力作用下制备纳米纤维。将制备好的 PAN/PMMA 纳米纤维从滚筒上取出,放入陶瓷坩埚后,在炭化炉中先进行预氧化,再进行碳化,制备多孔碳纳米纤维。预氧化实验条件为:空气气氛下,以 2 °C/min 的升温速率,持续升温到 260℃,并且在 260℃的条件下保持恒温 1 h。碳化实验条件为: N_2 气氛下,以 5 °C/min 的升温速率,持续升温到 800℃,同样,在 800℃下保持恒温 1 h。

相应的将制备的多孔碳纳米纤维标记为 PCNFs，以纯 PAN 基碳纳米纤维为对照组，标记为 CNFs。

图 3-1 为 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 复合材料的制备过程。配置上述质量比为 7:3 的 PAN/PMMA 纺丝液，在其中加入 SnCl_2 ，并将 PAN/ SnCl_2 按照一定质量比进行混合（PAN/ SnCl_2 质量比分别为 1:0.25、1:0.75、1:1.25），先将 PAN/PMMA 纺丝液在 60°C 油浴锅中搅拌 8 小时后，加入 SnCl_2 ，常温条件下继续搅拌至溶液呈淡黄色透明状。使用同样的纺丝参数和同样的碳化参数以及仪器制备出 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 。相应的将制备的碳纳米纤维标记为 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.25、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -1.25。

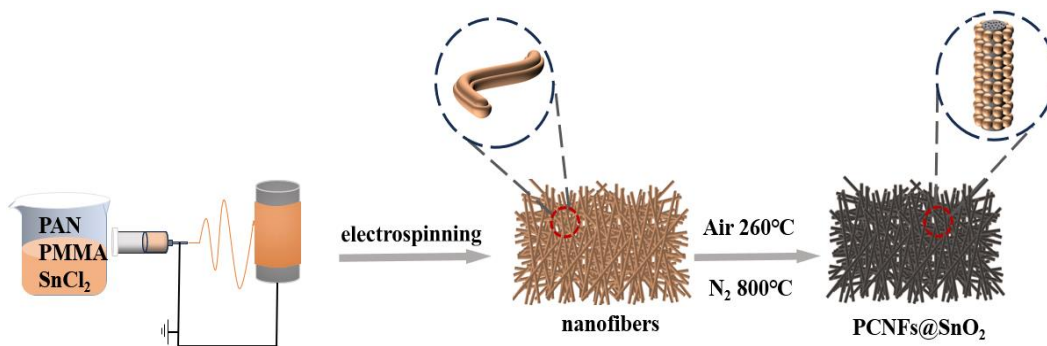


图 3-1 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 的制备流程示意图

Fig. 3-1 The preparation process diagram of $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$

将制备好的 PCNFs 和 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 分别放入研钵中研磨成粉末状，按照样品:聚偏二氟乙烯:导电炭黑=8:1:1 的比例，加入聚偏二氟乙烯和导电炭黑后继续研磨使其充分混合，加入适量的 DMF 搅拌均匀，涂抹在电极集流体上，烘箱 60°C 烘 12 h 后备用。

3.3 结果与讨论

3.3.1 形貌表征分析

图 3-2 (a) 和 (b) 分别为 PAN 基纳米纤维和 PAN/PMMA 共混的纳米纤维的 SEM 图像。添加 PMMA 后纤维表面形貌变化不大，直径略有增大。图 3-2 (c)、(d)、(e) 为添加不同含量 SnCl_2 的纳米纤维的 SEM 图像。如表 3-1 所列，随着 SnCl_2 含量的增加，纤维直径增大明显。当 PAN 与 SnCl_2 质量比为 1:1.75 时，纤维的平均直径由 720 nm 增大到 1740 nm。

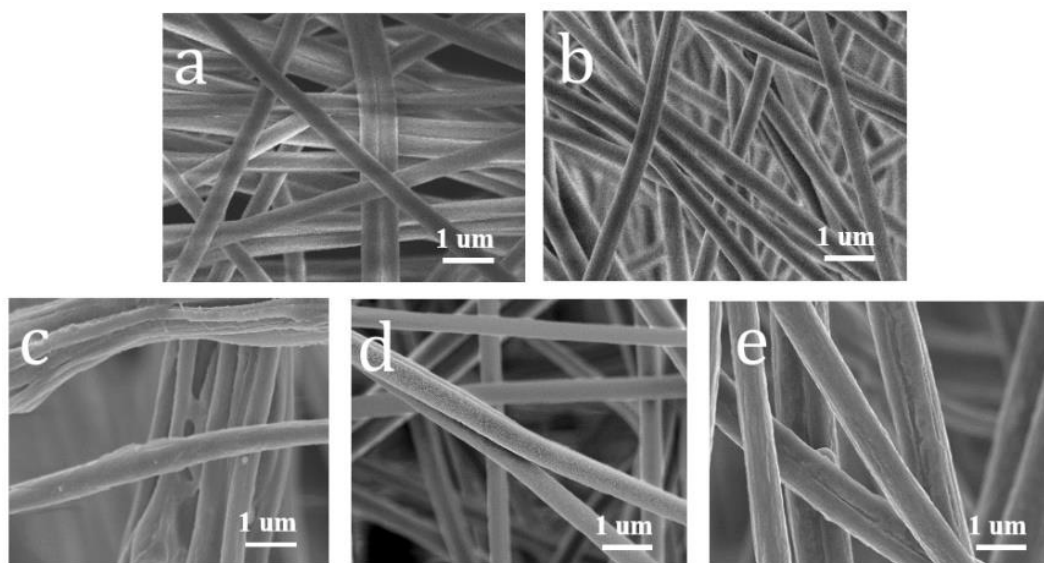


图 3-2 纳米纤维的 SEM 图像: (a) PAN NFs; (b) PAN/PMMA NFs; (c) PAN/PMMA@SnCl₂ (1:0.25) NFs; (d) PAN/PMMA@SnCl₂ (1:0.75) NFs; (e) PAN/PMMA@SnCl₂ (1:1.25) NFs

Fig.3-2 SEM image of nanofibers: (a) PAN NFs; (b) PAN/PMMA NFs; (c) PAN/PMMA@SnCl₂ (1:0.25) NFs; (d) PAN/PMMA@SnCl₂ (1:0.75) NFs; (e) PAN/PMMA@SnCl₂ (1:1.25) NFs

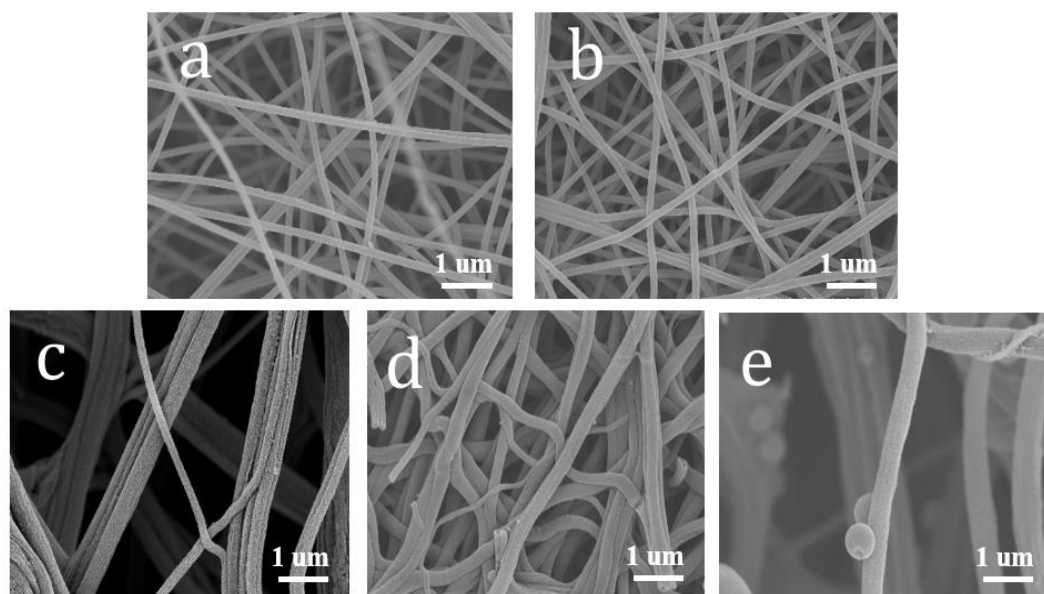


图 3-3 碳纳米纤维的 SEM 图像: (a) CNFs; (b) PCNFs; (c) SnO₂@PCNFs-0.25; (d) SnO₂@PCNFs-0.75; (e) SnO₂@PCNFs-1.25

Fig.3-3 SEM image of carbon nanofibers: (a) CNFs; (b) PCNFs; (c) SnO₂@PCNFs-0.25; (d) SnO₂@PCNFs-0.75; (e) SnO₂@PCNFs-1.25

图 3-3 为对应的碳纳米纤维的 SEM 图象, 经过高温炭化后纳米纤维演变为碳纳米纤维, 直径下降明显, 均在纳米尺度范围。其中, (a) 和 (b) 分别为未炭化的 PAN 基碳纳米纤维和多孔碳纳米纤维的 SEM 图像。如表 3-2 所列, PAN

基碳纳米纤维（CNFs）最大平均直径为 246 nm，而多孔碳纳米纤维（PCNFs）最大平均直径反而降低，这是因为炭化后，PMMA 随着温度升高而分解，也进一步证明碳纳米纤维存在多孔结构。图 3-3（c）、（d）、（e）为 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 的 SEM 图像，其中 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -1.25 的平均直径最大达到 847 nm。

表 3-1 纳米纤维直径

Tab.3-1 Nanofiber diameter

纳米纤维	最大直径/nm	最小直径/nm	平均直径/nm
PAN NFs	891 ± 1	613 ± 1	720 ± 1
PAN/PMMA NFs	1056 ± 1	519 ± 1	741 ± 1
PAN/PMMA@ SnCl_2 (1:0.25) NFs	1337 ± 1	647 ± 1	960 ± 1
PAN/PMMA@ SnCl_2 (1:0.75) NFs	1299 ± 1	564 ± 1	971 ± 1
PAN/PMMA@ SnCl_2 (1:1.25) NFs	2575 ± 1	1240 ± 1	1740 ± 1

表 3-2 碳纳米纤维直径

Tab.3-2 Carbon nanofiber diameter

碳纳米纤维	最大直径/nm	最小直径/nm	平均直径/nm
CNFs	281 ± 1	208 ± 1	246 ± 1
PCNFs	277 ± 1	200 ± 1	236 ± 1
$\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.25	568 ± 1	262 ± 1	430 ± 1
$\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75	758 ± 1	287 ± 1	573 ± 1
$\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -1.25	1703 ± 1	401 ± 1	847 ± 1

从图 3-4（a）、（f）中可以明显看出，CNFs 的表面光滑，且纤维内部不存在孔隙结构。当加入 PMMA 后，如图 3-4（b）、（g），PCNFs 表面没有其他物质存在，但是纤维内部产生孔隙结构。图 3-4（c）、（h）、（d）、（i）、（e）、（j）中，能轻易观察到 SnO_2 附着在纤维表面，样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75 表面与样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.25 和 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -1.25 相比更加平滑，这说明质量比为 PAN: SnCl_2 =1:0.75 时， SnO_2 在纤维表面分布更加均匀，同时也能看出孔隙结构

的存在。随着 SnCl_2 掺杂的质量比的增加，纳米纤维的孔隙有减少的趋势。

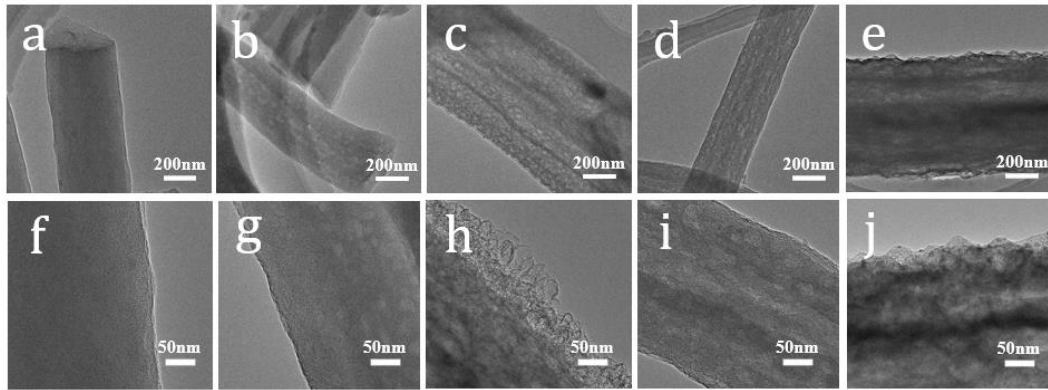


图 3-4 (a) PAN NFs 的 TEM 图; (b) PAN/PMMA NFs 的 TEM 图; (c) PAN/PMMA@ SnCl_2 (1:0.25) NFs 的 TEM 图; (d) PAN/PMMA@ SnCl_2 (1:0.75) NFs 的 TEM 图; (e) PAN/PMMA@ SnCl_2 (1:1.25) NFs 的 TEM 图; (f) CNFs 的 TEM 图; (g) PCNFs 的 TEM 图; (h) SnO_2 @PCNFs-0.25 的 TEM 图; (i) SnO_2 @PCNFs-0.75 的 TEM 图; (j) SnO_2 @PCNFs-1.25 的 TEM 图

Fig.3-4 (a) TEM images of PAN NFs; (b) TEM images of PAN/PMMA NFs; (c) TEM images of PAN/PMMA@ SnCl_2 (1:0.25) NFs; (d) TEM images of PAN/PMMA@ SnCl_2 (1:0.75) NFs; (e) TEM images of PAN/PMMA@ SnCl_2 (1:1.25) NFs; (f) TEM images of CNFs; (g) TEM images of PCNFs; (h) TEM images of SnO_2 @PCNFs-0.25; (i) TEM images of SnO_2 @PCNFs-0.75; (j) TEM images of SnO_2 @PCNFs-1.25

3.3.2 孔结构分析

图 3-5 为多孔碳纳米纤维的 N_2 吸/脱附曲线和孔径分布曲线。如图 3-5 (a) 所示，样品 CNFs、PCNFs、 SnO_2 @PCNFs-0.25、 SnO_2 @PCNFs-0.75、 SnO_2 @PCNFs-1.25 表现为 I/IV 型等温线，在 $P/P_0 < 0.1$ 区域具有较高的 N_2 吸附能力，在 $0.4 < P/P_0 < 0.95$ 区域存在滞后回线，表明多孔碳纳米纤维同时存在介孔和微孔。从图 3-5 (a) 中可以看出，加入 SnCl_2 后的多孔碳纳米纤维，其 N_2 吸附能力低于未掺杂的多孔碳纳米纤维，这表明 SnO_2 掺杂的多孔碳纳米纤维的比表面积有所减少。这是由于掺杂 SnCl_2 的多孔碳纳米纤维经过预氧化、碳化后， SnCl_2 被氧化成 SnO_2 ，均匀分布在多孔碳纳米纤维的表面，对多孔碳纳米纤维的孔隙结构产生了一定的影响，导致其比表面积下降。图 3-5 (b) 可以看出，多孔碳纳米纤维孔径分布在 0.5~3.8 nm 区域内，体现了分级多孔的结构特点。

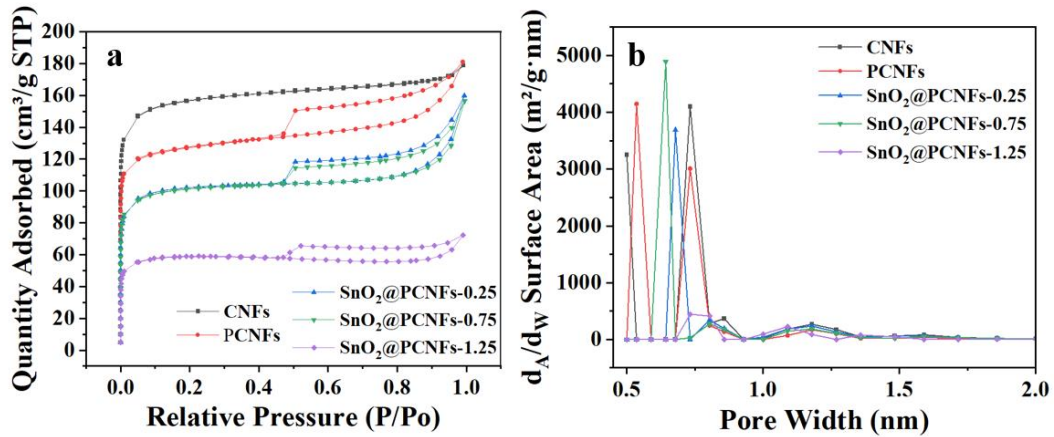


图 3-5 (a) CNFs、PCNFs、SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的 N₂ 吸/脱附曲线；(b) CNFs、PCNFs、SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的孔径分布曲线

Fig.3-5 (a) N₂ absorption/desorption curve of the CNFs, PCNFs, SnO₂@PCNFs-0.25, SnO₂@PCNFs-0.75, SnO₂@PCNFs-1.25; (b) Pore size distribution curve of the CNFs, PCNFs, SnO₂@PCNFs-0.25, SnO₂@PCNFs-0.75, SnO₂@PCNFs-1.25

CNFs、PCNFs、SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的孔特性结果如表 3-3 所示。结果表明样品 CNFs 与 PCNFs 相比，总比表面积下降，但总孔体积增加。说明加入 PMMA 后，制备的多孔碳纳米纤维的微孔含量减少，而介孔增加，这有利于提高多孔碳纳米纤维材料的电化学性能。然而，多孔碳纳米纤维与 SnO₂ 掺杂后，相比于未掺杂的多孔碳纳米纤维，其总比表面和总孔体积都下降，这符合 N₂ 吸脱附曲线的结果。产生这一结果的原因是由于 SnO₂ 结晶附着在多孔碳纳米纤维表面上，导致一些介孔和微孔的消失。当 PAN 与 SnCl₂ 的质量比达到 1:0.75 时，SnO₂ 对介孔和微孔的含量影响并不大。但是当 SnCl₂ 的含量继续增加时，介孔在总孔体积中占比大幅度下降。

表 3-3 SnO₂@PCNFs 孔特性结果

Tab. 3-3 Features of SnO₂@PCNFs holes

碳纳米纤维	比表面积 /(m ² g ⁻¹)	总孔体积 /(cm ³ g ⁻¹)	介孔体积 /(cm ³ g ⁻¹)	介孔含 量/%	微孔体积 /(cm ³ g ⁻¹)	微孔含 量/%
CNFs	559.36	0.275	0.044	16	0.231	84
PCNFs	463.68	0.279	0.100	36	0.179	64
SnO ₂ @PCNFs-0.25	377.23	0.241	0.094	39	0.147	61
SnO ₂ @PCNFs-0.75	371.66	0.235	0.089	38	0.146	62
SnO ₂ @PCNFs-1.25	210.79	0.111	0.071	15	0.094	85

结合图 3-3 (e) 可以观察到，多孔碳纳米纤维表面有很多小球体，这是

SnO₂ 结晶含量过多的表现, 说明 SnO₂ 结晶大量存在于多孔碳纳米纤维的表面。过多的 SnO₂ 结晶严重破坏了纤维孔隙结构, 导致了总孔体积大幅减少。

3.3.3 X-线衍射分析

图 3-6 (a) 为 CNFs、PCNFs、SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的 XRD 图谱, 图 3-6 (b) 为平滑后的 SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的 XRD 图谱。可以从图 3-6 (a) 中看出, 五个样品都有明确的峰值出现, 说明五个样品都具有良好的结晶度。在 2θ 约为 24° 处有一个宽阔的布拉格反射峰, 对应石墨的 (002) 衍射平面, 在 2θ 为 43° (101) 处有衍射峰, 体现了该材料具有非晶态性质。根据 Bragg 方程计算出样品 CNFs、PCNFs、SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的层间间距(d_{002})分别约为 0.357、0.369、0.357、0.353 和 0.353 nm。五个样品的层间间距均大于典型石墨层的(d_{002}), 所以样品均为无序碳。

图 3-6 (b) 可以看出 2θ 值分别为 26.6° 、 32° 和 51.5° 这三个特征峰对应的衍射平面为 (110)、(101) 和 (211), 与 JCPDS 卡 01-070-4175 的纯 SnO₂ 相匹配, Sn 相的标准峰 2θ 值特征峰为 30.6、32.0、45.08 对应衍射平面 (200)、(101) 和 (211)。此外, (110)、(101)、(200)、(111)、(220)、(002)、(310)、(112)、(301)、(202) 和 (321) 的衍射平面所对应的 38° 、 39.1° 、 54.7° 、 57.9° 、 62.0° 、 64.6° 、 66.1° 、 71.5° 、 78.9° 等强度较小的峰也与相同的 JCPDS 卡号相匹配。

基于上述实验结果, 可以得出 SnCl₂ 已经氧化为 SnO₂, 并且成功负载在多孔碳纳米纤维表面。SnO₂ 掺杂的多孔碳纳米纤维具有丰富的孔隙结构、更好的导电性以及较高的内部固体含量等优点, 可以极大提高电极材料的电化学性能。

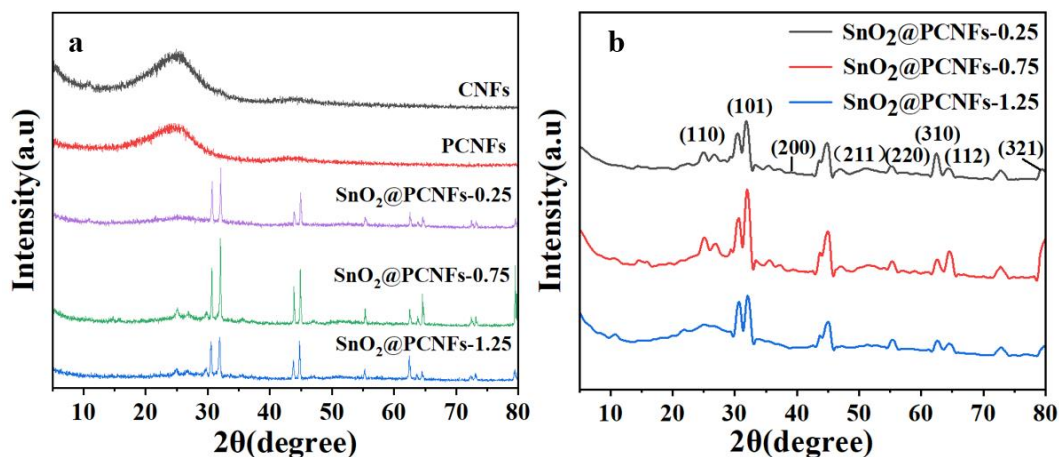
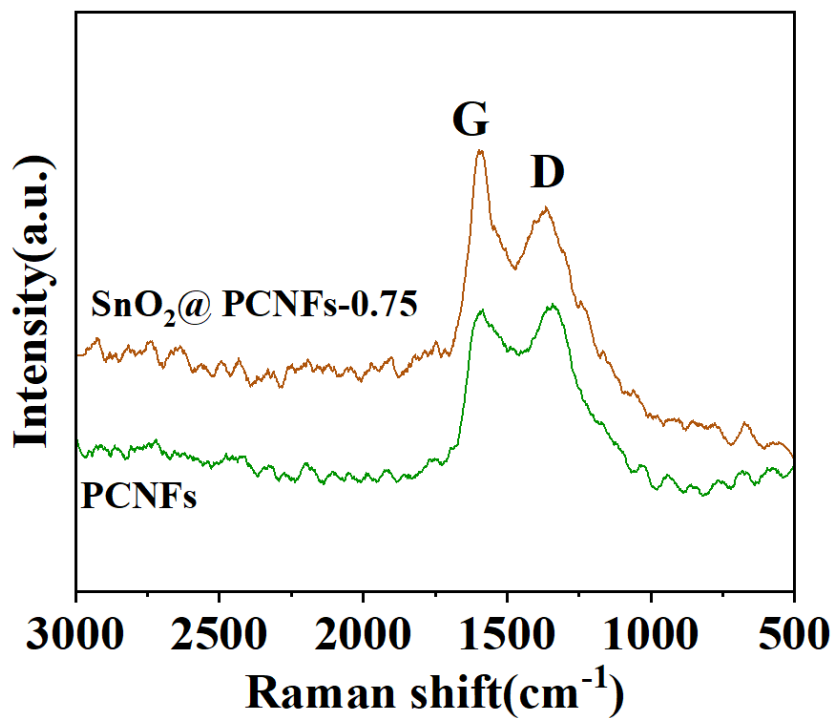


图 3-6 (a) CNFs、PCNFs、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.25、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -1.25 的 XRD 图谱；(b) $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.25、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -1.25 的 XRD 图谱

Fig. 3-6 (a) XRD patterns of CNFs, PCNFs, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.25, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -1.25; (b) XRD patterns of $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.25, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -1.25

3.3.4 拉曼光谱分析

利用拉曼光谱对样品 PCNFs 和 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75 的结构进行深入分析，如图 3-7 所示，两个样品在 1363.3 、 1344.9 cm^{-1} 处显示 D 带，在 1539.6 、 1588.7 cm^{-1} 处显示 G 带，分别对应碳的缺陷诱导模式和石墨引入模式， $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75 检测到更尖锐的 D 和 G 峰。其中，D 带与 G 带的强度比 (ID/IG) 与碳无序程度有关， ID/IG 值越低样品的电子导电性能越好。样品 PCNFs 的 ID/IG 值约为 0.89，样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75 的 ID/IG 值约为 0.84，说明 SnO_2 掺杂的多孔碳纳米纤维（样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75）和未掺杂的多孔碳纳米纤维（样品 PCNFs）相比， $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75 的导电性能提升了。再结合 XRD 图谱和拉曼光谱图，计算出样品 PCNFs 和 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75 的石墨化程度 (R)， R 分别为 0.85、1。样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ -0.75 的石墨化程度比样品 PCNFs 高，说明 SnCl_2 掺杂可以提高碳纳米纤维的石墨化程度。石墨化程度^[53]是影响碳纳米纤维材料导电性和电化学性能的重要因素，其与导电性能呈正相关关系。由此可以推断， SnO_2 对 PCNFs 的电化学性能起到一定程度的提升作用。

图 3-7 PCNFs、SnO₂@PCNFs-0.75 的拉曼光谱图Fig. 3-7 Raman spectra of PCNFs, SnO₂@PCNFs-0.75

3.3.5 红外光谱分析

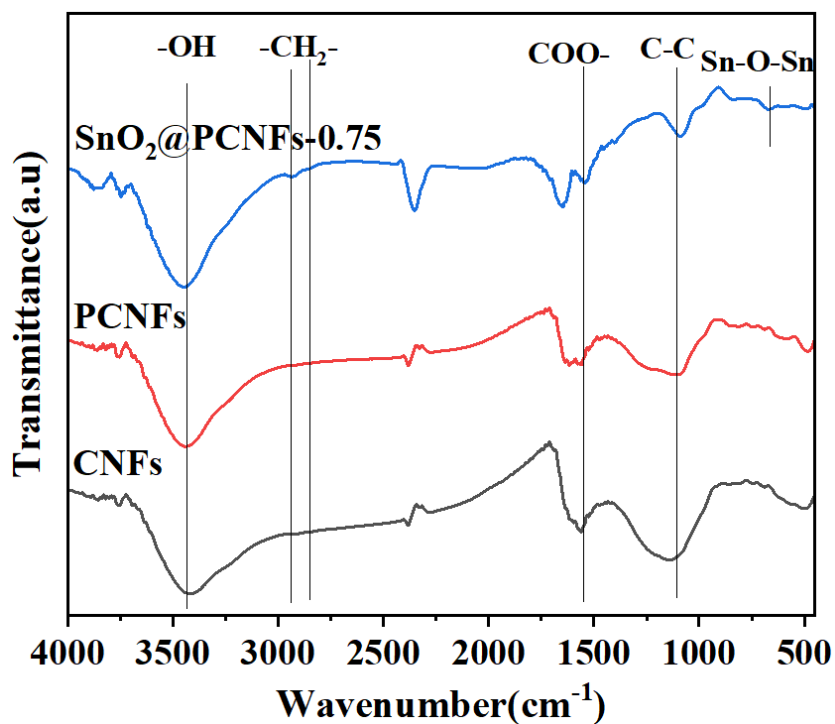
图 3-8 CNFs、PCNFs、SnO₂@PCNFs-0.75 的 FT-IR 光谱图Fig.3-8 FT-IR spectra of CNFs, PCNFs, SnO₂@PCNFs-0.75

图 3-8 展示的是样品 CNFs、PCNFs 和 SnO₂@PCNFs-0.75 的 FT-IR 光谱图。

通过对比可以看出, 大约在 656 cm^{-1} 处观察到的特征峰是 Sn-O-Sn 反对称和对称振动的典型特征峰。在 1109 cm^{-1} 处观察到的宽吸收峰是由于 C-C 拉伸振动产生的特征峰。在 1535.3 cm^{-1} 处产生的特征峰对应于 COO- 的不对称和对称伸缩带。

在 2920.2 cm^{-1} 和 2835.4 cm^{-1} 附近的特征峰是由于亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 基团的拉伸振动所产生的。大约在 3460 cm^{-1} 处特征峰的峰值对应于 -OH 拉伸模式。图 3-8 中样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的 FT-IR 光谱可以得出, 多孔碳纳米纤维成功制备, 同时, SnCl_2 氧化成 SnO_2 , 并且成功地附着在多孔碳纳米纤维表面。

3.3.6 X 射线电子能谱分析

为了进一步深入探究所制备样品的化学组成结构, 采用 XPS 进行详细的分析。如图 3-9 (a) 显示的是 0-1300 eV 范围内的全扫描光谱。从 XPS 光谱分析可以推断出, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 样品结构中的元素种类是由 C、Sn、O 和 N 元素组成。N1s 峰值可能是由于炭化过程中使用氮气的原因。

图 3-9 (b) 显示出 SnO_2 的 $\text{Sn}3d_{3/2}$ 和 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 分布在结合能为 495.4 和 487 eV 处的两个对称峰。测试结果显示 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 样品是由 SnO_2 和多孔碳纳米纤维组成的异质结构, 且 SnO_2 成功附着在多孔碳纳米纤维的表面。

图 3-9 (c) 为 O1s 区域 XPS 光谱, 其中的三个特征峰分别属于 Sn-O/C=O、C-O-C/C-OH/Sn-O-C 和 O=C-O 键。C-O-C/C-OH 基团被 C-O-C 的开环和 C-OH 中的氢取代, 再和 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 键结合形成 Sn-O-C 键。C-O-C/C-OH 基团在材料中的占比与 SnO_2 和碳基底之间的结合强度有关, 占比越大说明结合强度越强。

图 3-9 (d) 为 C1s 区域的高分辨率 XPS 光谱。在 284.4 eV 处的结合能产生峰值的原因是由于 C-C/C=C 键的存在, 且样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的碳元素为无定形碳或不定碳。C=O 基团组合的高斯峰位于 288.4 eV 处。此外, 位于 285.3 eV 处的高斯峰值是 Sn-C-O 键的特征, 也表示 SnO_2 纳米颗粒成功附着在多孔碳纳米纤维上。同时, 证明在 SnO_2 纳米颗粒附着成功后, 多孔碳纳米纤维的结构没有被破坏。

图 3-9 (e) 可以看出在 398.4 eV、397.1 eV、399 eV 和 400.5 eV 的 N1s 谱拟合为四个峰, 分别归因于吡啶 N、吡咯 N、石墨 N 和氧化 N。其中, 杂原子 N 能够增加碳材料的自由电子, 使其具有更多的活性位点。

结合红外光谱、SEM、TEM 以及 XPS 谱图，可以看出 SnO_2 稳定均匀的分布在多孔碳纳米纤维的碳骨架中，这种复合材料结构可以降低其电阻，从而使得复合材料的导电性能得到提高。 SnO_2 掺杂的碳纳米纤维结构中的 Sn-O-C 共价键，也有利于超级电容器电极的电荷转移和结构稳定。

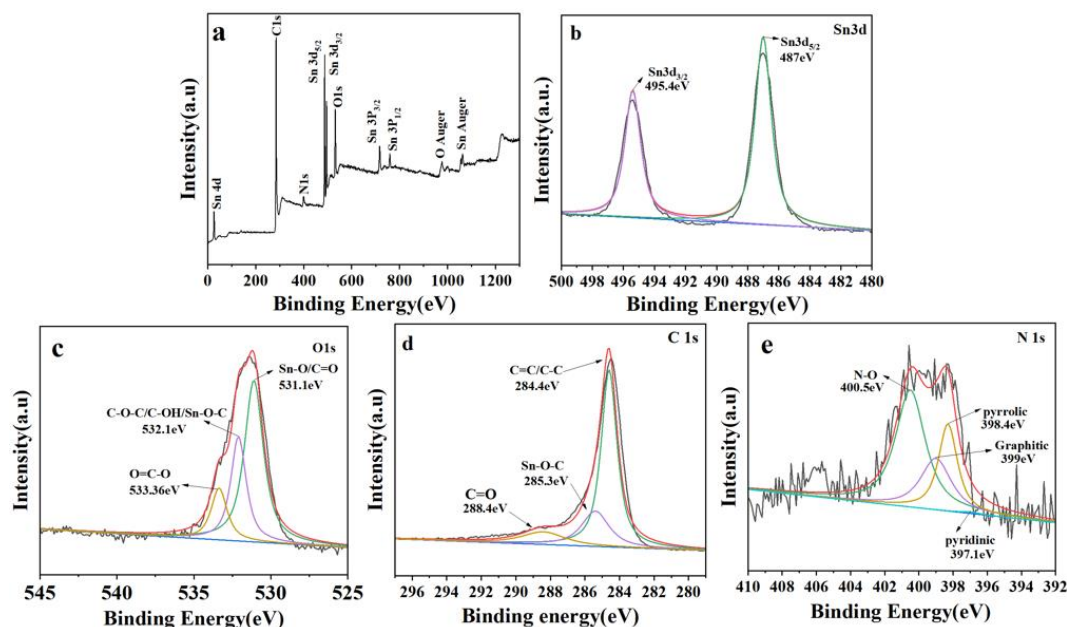


图 3-9 (a) SnO_2 @PCNFs-0.75 的 XPS 谱图: (b) Sn 3d; (c) O 1s; (d) C 1s; (e) N 1s

Fig.3-9 (a) XPS spectra of SnO_2 @PCNFs-0.75: (b) Sn 3d; (c) O 1s; (d) C 1s; (e) N 1s

3.3.7 电化学性能研究

CV 是一种用于测量材料的电容值的理想工具。将制备的多孔碳纳米纤维复合材料涂覆在泡沫镍或导电非织造布上，并将其制备成电极，通过三电极测试体系测试，研究该电极材料的电化学性能。

在扫描速率参数为 5 mV/s 的条件下，CNFs、PCNFs、 SnO_2 @PCNFs-0.25、 SnO_2 @PCNFs-0.75、 SnO_2 @PCNFs-1.25 电极的 CV 曲线如图 3-10 (a) 所示。可以看出，五个样品的每一条 CV 曲线都呈现出类似的矩形形状，说明这五个样品都体现出稳定双电层电容的特点。CV 曲线包覆的面积代表材料的比电容，CV 曲线的矩形面积越大，表示比电容就越大。从图 3-10 (a) 可以看出，增加了 PMMA 后制备的多孔碳纳米纤维比纯 PAN 样品比电容提升了很多，说明孔隙结构的增加有益于提高碳纳米纤维电极的电化学性能。多孔碳纳米纤维与 SnO_2 复合后，电化学性能具有明显的提升。从图中对比可得，样品 SnO_2 @PCNFs-

0.75 的 CV 曲线包裹的矩形面积是最大的, 因此, 样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的比电容是最高的。

图 3-10 (b) 为样品 CNFs、PCNFs、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.25}$ 、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-1.25}$ 在电流密度参数为 1 A/g 的条件下, 分析得到的 GCD 曲线。如图所示, GCD 曲线并近乎对称, 说明电极充放电可逆性好, 且具有优异的循环性能。此外, 非完全对称的 GCD 曲线也说明电极反应过程中双电层电容特性占据主导, 并伴随少量赝电容行为。其中样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的放电时间最长, 代表 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的比电容最大。依据 GCD 公式 (2-1), 计算 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 电极的比电容, 当电流密度参数设置为 1 A/g 时, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.25}$ 的比电容为 312 F/g、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的比电容为 539 F/g 和 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-1.25}$ 的比电容为 247 F/g。其中样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 比电容最大, 这是由于多孔碳纳米纤维材料拥有优异的比表面积以及相对较高的石墨化程度, 加上 SnO_2 在电极材料工作时产生氧化还原反应。其中比表面积高达 $371.66 \text{ m}^2/\text{g}$, 这可以为电极与电解质产生更大、更充分的接触面积, 便于离子的储存。石墨化程度对导电性能也有着一定的影响, 石墨化程度高可以增加离子的传输速率。由此可以得出, 样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 具有最佳的电化学性能。

图 3-10 (c) 所示的是 CNFs、PCNFs、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.25}$ 、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 和 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-1.25}$ 电极比电容的倍率性能曲线。从图中可以得出, 电流密度从 1 A/g 增加到 10 A/g 的过程中, 电极材料的比电容呈现逐渐下降的趋势, 表明其电化学性能根据电流密度的不断增加, 电解液中的自由离子在电极材料内部转移的过程中的阻力也在不断增大。因此, 传输过程中的自由离子数量减少, 使得电极材料的质量比电容下降。

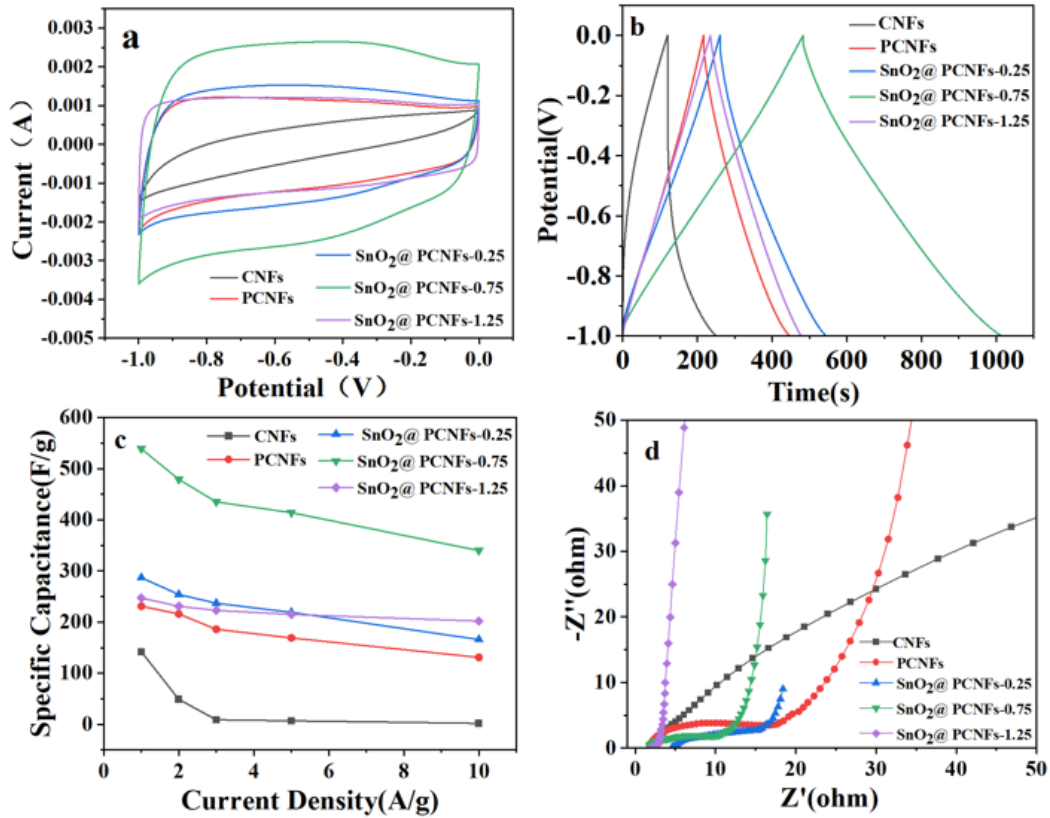


图 3-10 (a) 为 CNFs、PCNFs、SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的 CV 曲线；(b) 为 CNFs、PCNFs、SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的 GCD 曲线；(c) 为 CNFs、PCNFs、SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的倍率性能曲线；(d) 为 CNFs、PCNFs、SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的 EIS 曲线

Fig.3-10 (a) CV of CNFs, PCNFs, SnO₂@PCNFs-0.25, SnO₂@PCNFs-0.75, SnO₂@PCNFs-1.25; (b) GCD of CNFs, PCNFs, SnO₂@PCNFs-0.25, SnO₂@PCNFs-0.75, SnO₂@PCNFs-1.25; (c) The magnification performance curves of CNFs, PCNFs, SnO₂@PCNFs-0.25, SnO₂@PCNFs-0.75, SnO₂@PCNFs-1.25; (d) EIS curves for CNFs, PCNFs, SnO₂@PCNFs-0.25, SnO₂@PCNFs-0.75, SnO₂@PCNFs-1.25

样品 CNFs 的比电容由 142 F/g 急剧降至 2 F/g，比电容保持率仅为 2%；样品 PCNFs 的比电容值则从 231 F/g 减少至 131 F/g，比电容的保持率为 57%；样品 SnO₂@PCNFs-0.25 的比电容值从 286 F/g 减少为 166 F/g，比电容的保持率为 58%；样品 SnO₂@PCNFs-0.75 的比电容由 299 F/g 小幅度减少到 240 F/g，比电容的保持率可以达到 63%；样品 SnO₂@PCNFs-1.25 的比电容由原来的 247 F/g 减少到了 202 F/g，比电容的保持率高达 82%。在同样高电流密度下，样品 SnO₂@PCNFs-0.75 和 SnO₂@PCNFs-1.25 依旧保持优异的比电容倍率，这是归功于 0.75 和 1.25 比例的样品具有较高的石墨化程度，导电性能比较高，因此电极的比电容倍率性能得到提高。SnO₂@PCNFs-1.25 虽然倍率性能较好，但是其本

身的比电容很低，对电极材料的性能提升很小，其高倍率性能可能因为样品的金属氧化物含量较高，金属氧化物有利于提高材料的稳定性能。

图 3-10 (d) 为 CNFs、PCNFs、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.25}$ 、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 和 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-1.25}$ 电极的 Nyquist 曲线。曲线与实轴 Z' 的交点表示等效串联内阻 (R_s)，而高频半圆直径则代表电荷转移内阻 (R_{ct})。另外，低频区域上的直线则被称为 Warburg 内阻^[60]。由图可知，PCNFs 电极的 R_s 为 $1.8\ \Omega$ 、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.25}$ 电极的 R_s 为 $4.8\ \Omega$ 、 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 电极的 R_s 为 $1.7\ \Omega$ 和 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-1.25}$ 电极的 R_s 为 $2\ \Omega$ 。其中 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的 R_s 最小，等效串联内阻小代表着电极的表面电荷有着更高的转移速率。三个 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 样品的电荷转移内阻按从大到小排列为 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75} > \text{SnO}_2@\text{PCNFs-1.25} > \text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.25}$ ，可以看出， $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 电极具有最小的高频半圆直径，高频半圆直径越小，代表该材料的内部电阻就越小。低频段的条件下， $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的 Nyquist 曲线完全近似于实轴 Z' 相垂直，说明该材料的电容特性更加优异。

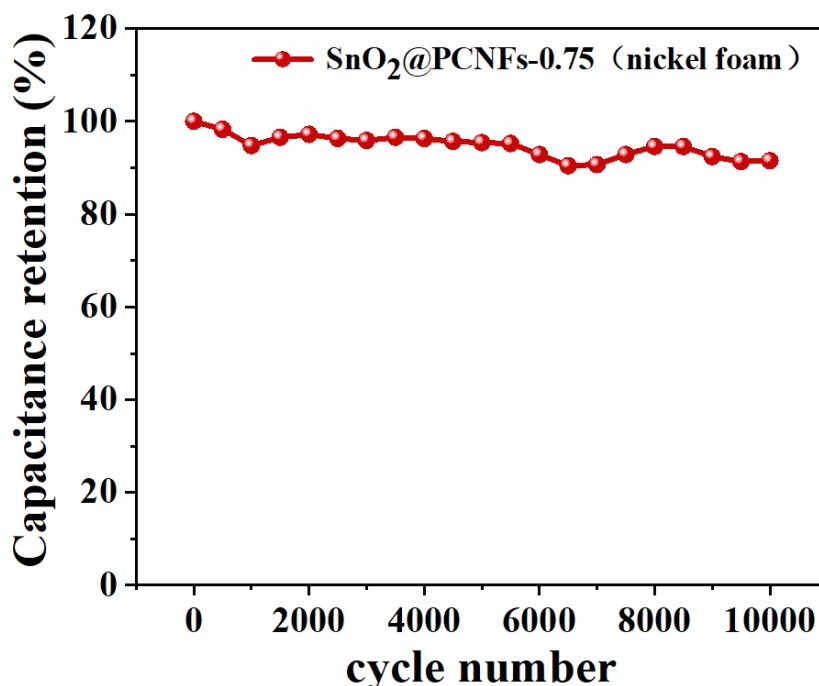


图 3-11 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的循环性能曲线

Fag.3-11 Cycle performance curve of $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$

图 3-11 为 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的循环性能曲线，如图所示，在 $10\ \text{A/g}$ 的电流密度下， $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 电极在循环 10000 次后，比电容保持率为 92%，表

明 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 材料具有良好的循环稳定性。

图 3-12 (a) 为 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 材料电极在扫描速率由 5 mV/s 增加至 200 mV/s 的实验条件下, 所得的 CV 曲线。如图所示, 扫描速率在不断加大的过程中, 每一条 CV 曲线都类似矩形, 表明 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 材料电极具有优异双电层电容特性以及充电放电可逆性。

图 3-12 (b) 为 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 材料电极在电流密度参数为 1 A/g 至 50 A/g 范围内获取的 GCD 曲线数据。当电流密度逐渐增加, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 材料电极的放电时间呈现逐渐减少的趋势, 但是依旧呈现出对称等腰三角形的特征, 说明 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 材料电极具有较好的充放电可逆性以及双电层电容特性。

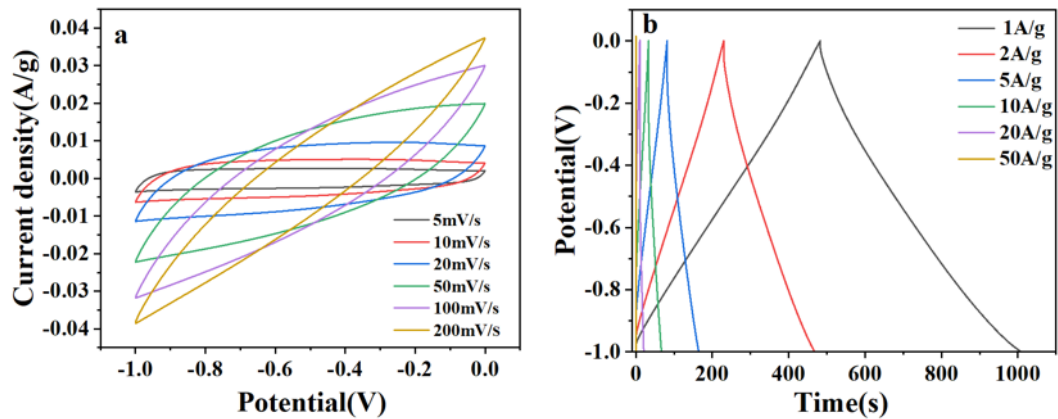


图 3-12 (a) $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的 CV 曲线; (b) $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的 GCD 曲线

Fig.3-12 (a) CV curve of $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$; (b) GCD curve of $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$

如图 3-13 (a) 所示的是不同复合比的 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 样品在二电极体系下的 CV 曲线。从图中看出, 三条 CV 曲线都呈现出类矩形, 同时存在明显的氧化还原峰。 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 电极的 CV 曲线的面积与其它掺杂比例制备的样品相比最大, 这表明样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 具有最高的比电容。

图 3-13 (b) 显示的是不同掺杂比的 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 样品在二电极体系下的 GCD 曲线, 当掺杂 SnCl_2 比例从 0.25 升高到 0.75 时, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 电极的 GCD 曲线变宽, 当掺杂 SnCl_2 比例从 0.75 升高到 1.25 时, 曲线变窄。这说明 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 材料的比电容上升后有下降了, 因此, 样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 表现出最佳的性能。在电流密度为 1 A/g 的条件下, 比电容可以达到 138 F/g, 能量密度为 75 Wh/kg。

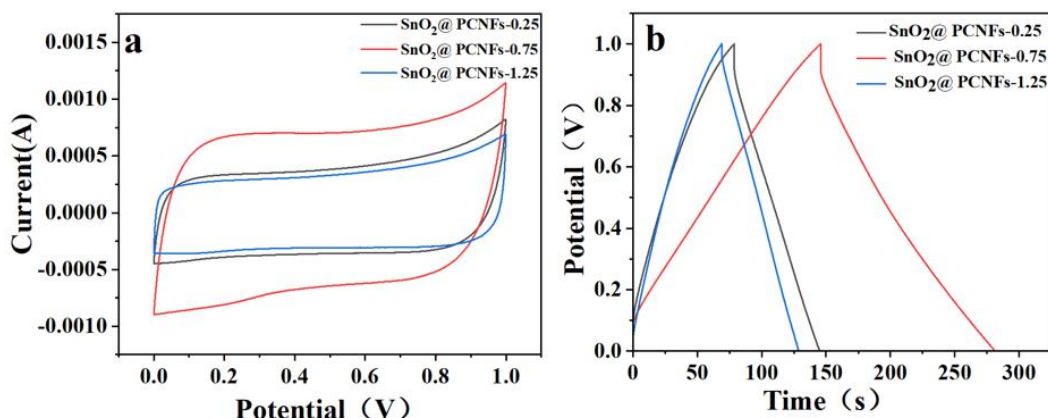


图 3-13 (a) SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的二电极的 CV 曲线; (b) SnO₂@PCNFs-0.25、SnO₂@PCNFs-0.75、SnO₂@PCNFs-1.25 的 GCD 曲线
Fig3-13 (a) CV of SnO₂@PCNFs-0.25, SnO₂@PCNFs-0.75, SnO₂@PCNFs-1.25; (b) GCD curve of SnO₂@PCNFs-0.25, SnO₂@PCNFs-0.75, SnO₂@PCNFs-1.25

在此基础上, 将性能最佳的样品 SnO₂@PCNFs-0.75 涂敷在导电非织造布上, 同样进行三电极测试, 图 3-14 (a) 为不同集流体的 SnO₂@PCNFs-0.75 材料在扫描速率 5 mV/s 的条件下所得的 CV 曲线。观察这两个 CV 曲线的形状可以看出, 都呈现类似矩形。这表明改变集流体并不会影响材料的双电层电容特性以及稳定性。涂覆在导电非织造布集流体上制备的电极 CV 曲线所包围的矩形面积比泡沫 Ni 集流体电极的 CV 曲线包围面积更大, 说明其比电容有所提升。

图 3-14 (b) 为不同集流体的 SnO₂@PCNFs-0.75 在电流密度为 1 A/g 下的 GCD 曲线, 可以看出电极曲线为轴对称的三角形, 说明以导电非织造布为集流体的 SnO₂ 复合多孔碳纳米纤维的双电层电容特性, 且充放电可逆性好。电流密度为 1 A/g 时, 泡沫镍集流体的电极材料比电容为 539 F/g。导电非织造布为集流体的电极材料比电容为 845 F/g。说明导电非织造布集流体可以提升 SnO₂ 掺杂的多孔碳纳米纤维材料电极的电化学性能。

图 3-14 (c) 为 SnO₂@PCNFs-0.75 涂覆在导电非织造布集流体上电极在扫描速率为 5 mV/s~200 mV/s 的条件下获得的 CV 曲线。如图所示, 扫描速率由 5 mV/s 升至 200 mV/s 的过程中, 每一条 CV 曲线都保持类似矩形的形状, 说明 SnO₂@PCNFs-0.75 涂覆在导电非织造布集流体上依旧保持较好的双电层电容特性。

图 3-14 (d) 为不同集流体的 SnO₂@PCNFs-0.75 在电流密度为 1 A/g~2.5 A/g 的条件下获得的 GCD 曲线。如图所示, 当电流密度由 1 A/g 增加到 2.5 A/g

时, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 材料电极的放电时间呈现出下降趋势, 但依旧保持对称等腰三角形的特性, 表明该材料电极并没有因为改变集流体而影响电极的性能, 依旧具有良好的倍率性能和充放电可逆性。

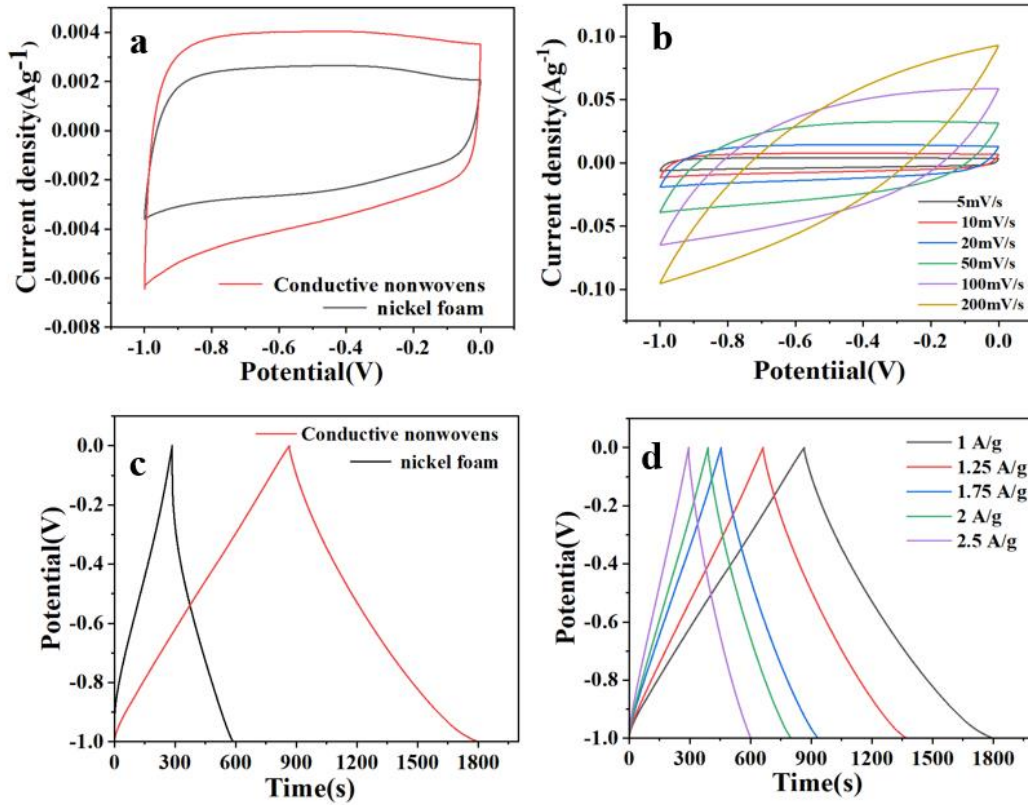


图 3-14 (a) $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 涂覆在不同集流体下的 CV 曲线; (b) $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 涂覆在不同集流体下的 GCD 曲线; (c) 导电非织造布集流体的 CV 曲线; (d) 导电非织造布集流体的 GCD 图

Fig.3-14 (a) $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ CV curves coated with different collector fluids; (b) $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ coated GCD curves under different collector fluids; (c) CV curve of conductive nonwovens collecting fluid; (d) GCD diagram of fluid collecting in conductive nonwovens

3.4 本章小结

本文是以 PAN 作为碳源, PMMA 制孔剂, SnCl_2 作为金属氧化物的前驱体, 经静电纺丝、炭化得到 SnO_2 掺杂的分级多孔结构的碳纳米纤维复合材料。探讨不同纺丝液质量比和涂覆在不同集流体上对 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 电极结构与性能的影响。结果表明, 最佳的纺丝液复合比例为 1:0.75 (样品 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$), 在该复合质量比下制备的 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 材料的比表面积高达 $371.66 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积可以达到 $0.235 \text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔含量具有 62%, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 得的石墨化程度也比较高。其中, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 的比表面积最大, 这一特性有利于增加电极

与电解质之间的有效接触面积，从而促进了较大的界面积存在，对离子储存提供了非常好的条件。 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 材料具有丰富的孔隙结构，这些孔隙构成离子扩散和传输的通道，极大地促进双电层电容的形成。因此，将 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 材料制备成超级电容器电极，展现了出色的电化学性能。当涂覆在泡沫镍集流体上时，其比电容可高达 539 F/g，在两电极体系下依旧体现出稳定的电化学性能， $\text{SnO}_2@\text{PCNFs-0.75}$ 电极材料在电流密度为 1 A/g 的条件下，比电容可以达到 138 F/g，能量密度为 75 Wh/kg。同时循环稳定性良好，在高达 10 A/g 的电流密度条件下，经过 10000 次恒定电流循环充放电测试后，比电容的保持率可以达到 92%。当涂覆在导电非织造布集流体上的比电容可高达 845 F/g。

通过实验的结果可以得出，金属氧化物的引入对多孔碳纳米纤维的性能提升起到了重要作用。为了进一步提升多孔碳纳米纤维的电化学性能，本文将继续探索其他试验方法以及不同金属元素对多孔碳纳米纤维性能的影响。探寻更简单有效的改进多孔碳纳米纤维的电化学性能的方法，从而拓展其在新能源领域的应用。

第4章 水热法制备氢氧化氧铁掺杂多孔碳纳米纤维及其电化学性能

4.1 引言

当前,科学技术的迅速发展使得环境保护、资源循环利用以及绿色生态^[54]等理念日益受到重视。在这样的背景下,可持续性和绿色环保的能源存储设备^[55]对于人们的生活愈发重要。随着时代的发展趋势,提升超级电容器的电化学性能显得至关重要。电极材料作为超级电容器中至关重要的组成部分之一,以电极材料为研究突破点,提升超级电容器的整体性能,扩展其应用领域^[56]。在前文中,已经对金属氧化物与多孔碳纳米纤维的复合进行研究。通过研究证明,金属氧化物的复合显著提升了单一多孔碳纳米纤维材料的性能。因此,为了进一步提升多孔碳纳米纤维的性能并拓展其应用领域,本实验将多孔碳纳米材料与金属氢氧化物进行复合。

本实验选用的是铁系氢氧化物——氢氧化氧铁(FeOOH)^[57],作为与多孔碳纳米纤维复合的金属氢氧化物。 FeOOH 具有理论容量高、制作成本很低、制备过程简单、环保和无毒性等特点,可以为电容器提供赝电容性能。多孔碳纳米纤维具有高比表面积以及丰富的空隙结构的特点,可为其他材料提供结合位点。通过与非晶态金属氢氧化物复合,可以有效改善多孔碳纳米纤维材料的不足,提高多孔碳纳米纤维材料的性能,更广泛的应用于超级电容器电极领域。

4.2 实验部分

制备氢氧化氧铁复合多孔碳纳米纤维的步骤如下。如图4-1所示,首先使用研钵将多孔碳纳米纤维材料研磨成小颗粒,先用1 mol/L的盐酸在超声条件下清洗10 min,清洗完毕后再使用无水乙醇在相同条件下清洗多孔碳纳米纤维5 min。重复这个步骤2~3遍,最后再放入40℃的烘箱内烘干备用。

取1 mmol的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在40 mL无水乙醇溶液中,待溶液混合均匀后备取33 mg PCNFs加入溶液内,在超声波的作用下持续处理20 min。再将3 mmol的 NH_4HCO_3 于该溶液混合均匀,在磁力搅拌机上搅拌1 h。

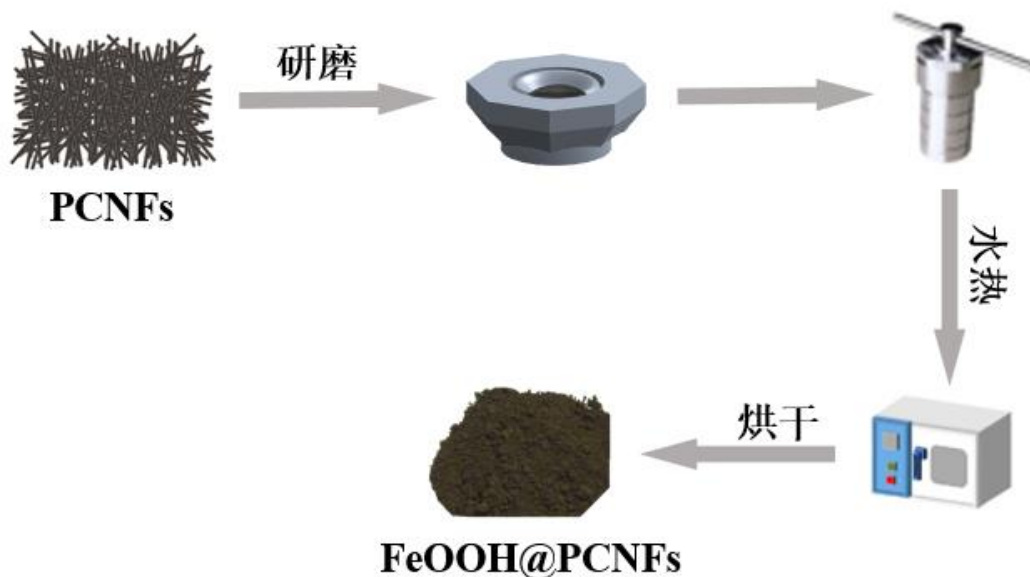


图 4-1 FeOOH@PCNFs 制备工艺流程图

Fig.4-1 The preparation process diagram of FeOOH@PCNFs

将制备好的材料倒入水热反应的反应釜中，完全密封后放入烘箱中反应 8 h。等待反应结束后，取出溶液后分别用乙醇和去离子水洗净，并在烘箱中以 80℃ 的温度下干燥 12 h，制备出氢氧化氧铁掺杂多孔碳纳米纤维材料。反应温度分别设置为 140℃、160℃、180℃、200℃。将得到的氢氧化氧铁掺杂多孔碳纳米纤维分别记为 Fe-140、Fe-160、Fe-180、Fe-200。

使用去离子水将泡沫镍在超声条件下清洗 5 min，烘干备用。将制备的 FeOOH@PCNFs 材料涂覆在泡沫镍上制备成电极，电极尺寸为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ，活性材料的质量约为 1-2 mg。

4.3 结果与讨论

4.3.1 形貌表征分析

为了研究非晶态 FeOOH@PCNFs 材料的微观结构和形态特征，分别采用 SEM 和 TEM 来表征分析。

图 4-2 所示的是不同的水热反应温度制备出的样品 Fe-140、Fe-160、Fe-180 和 Fe-200 的 SEM 图。可以看出，与未复合的多孔碳纳米纤维的 SEM 图片（图 3-1 (f)、(g)）相比，这四个样品的表面都存在小球状的物体，说明表面存在 FeOOH。随着反应温度的增加，多孔碳纳米纤维表面覆盖的 FeOOH 越多。从图中明显的可以看出，样品 Fe-200 表面的小球更加密集。FeOOH 小球越来越多，

会使得多孔碳纳米纤维的孔隙结构下降严重。

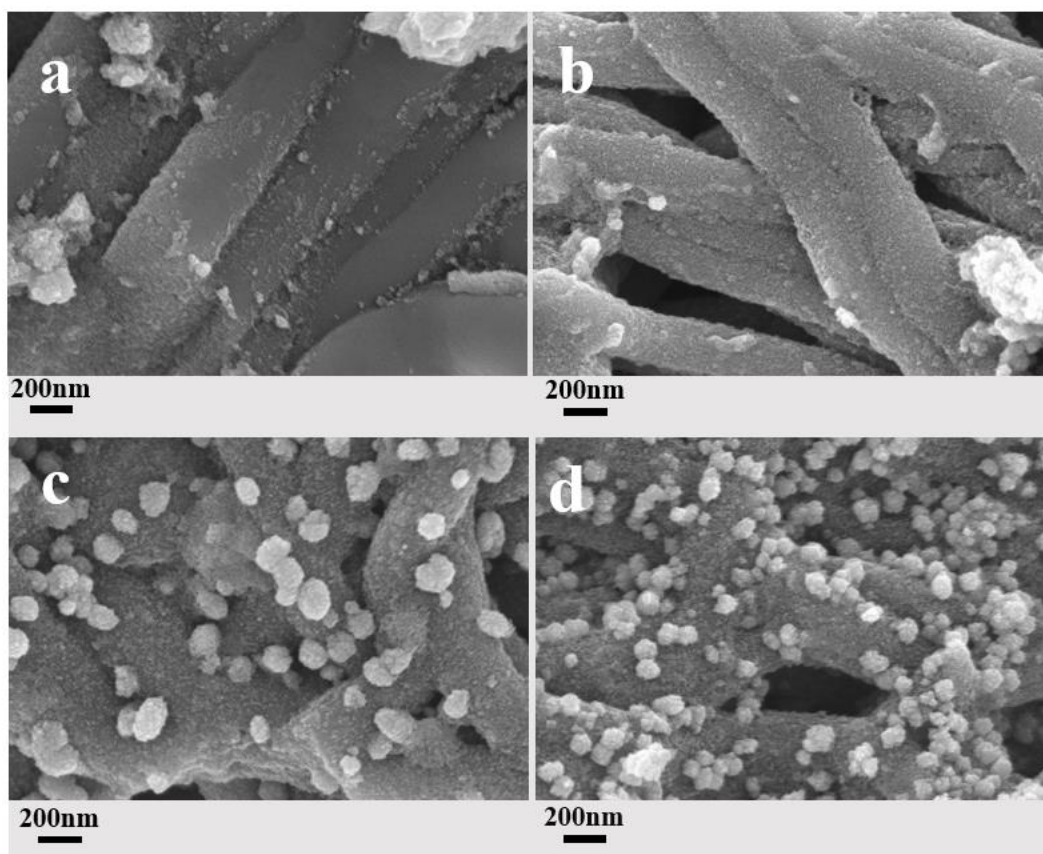


图 4-2 (a) Fe-140 的 SEM 图; (b) Fe-160 的 SEM 图; (c) Fe-180 的 SEM 图; (d) Fe-200 的 SEM 图

Fig.4-2 (a) SEM images of Fe-140; (b) SEM images of Fe-160; (c) SEM images of Fe-180; (d) SEM image of Fe-200

图 4-3 显示的是样品 Fe-140、Fe-160、Fe-180 和 Fe-200 的 TEM 图，可以看出每一个样品的表面都存在 FeOOH，证明每一个样品都成功的复合了 FeOOH。仔细观察图 4-3 (e)、(f)、(g)、(h)，可以看出，小球是由片状结构的 FeOOH 聚集而成的，片状结构特点使 FeOOH@PCNFs 表面更加容易渗透液态电解液，有利于提高电极材料的电化学性能。

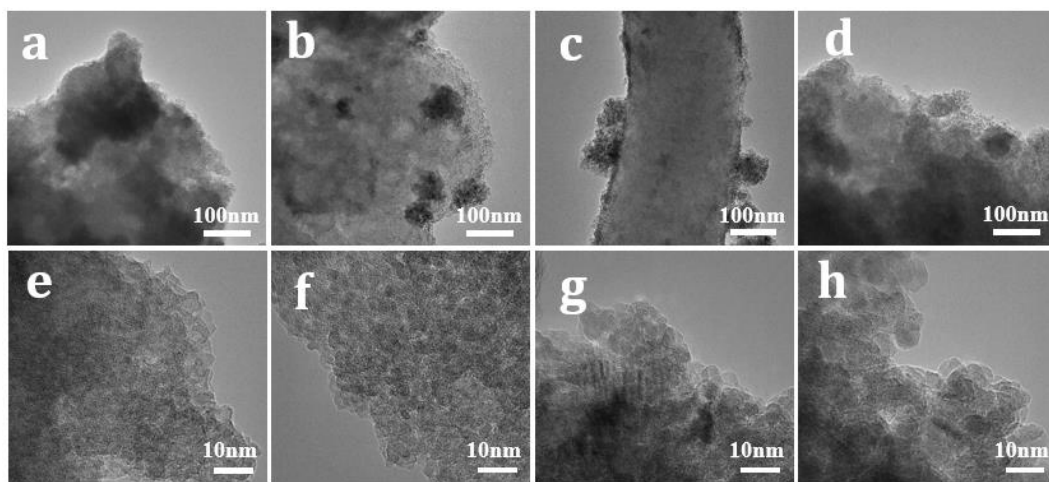


图 4-3 (a)、(e) Fe-140 的 TEM 图; (b)、(f) Fe-160 的 TEM 图; (c)、(g) Fe-180 的 TEM 图; (d)、(h) Fe-200 的 TEM 图

Fig.4-3 (a), (e) TEM images of Fe-140; (b), (f) TEM images of Fe-160; (c), (g) TEM images of Fe-180; (d) and (h) TEM images of Fe-200

4.3.2 孔结构分析

为了更全面地展示 Fe-140、Fe-160、Fe-180 和 Fe-200 样品的结构特征, 利用 N_2 吸附/脱附测试方法, 对样品的比表面积和孔隙结构进行测试。图 4-4 (a) 显示的是 $FeOOH@PCNFs$ 的氮气吸/脱附曲线和孔径分布曲线。如图所示, Fe-140、Fe-160、Fe-180 和 Fe-200 均表现为 I/IV 型等温线, 在 $P/P_0 < 0.1$ 区域具有较高的 N_2 吸附能力, 在 $0.4 < P/P_0 < 0.95$ 区域存在滞后回线, 表明 $FeOOH@PCNFs$ 同时存在介孔和微孔。图 4-4 (b) 为 Fe-140、Fe-160、Fe-180、Fe-200 样品的孔径分布曲线, 经过计算, 得到 Fe-160 样品的比表面积最大, 为 $56.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 $0.047 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。增加比表面积和孔隙率有助于提升电极的电化学性能, 因为其提供了更多的活性位点和更广阔的空间利于电解质中离子的扩散和储存。图 4-4 (b) 可以看出, $FeOOH@PCNFs$ 孔径分布在 $0.2 \sim 5 \text{ nm}$ 区域内, 体现了分级多孔的结构特点。

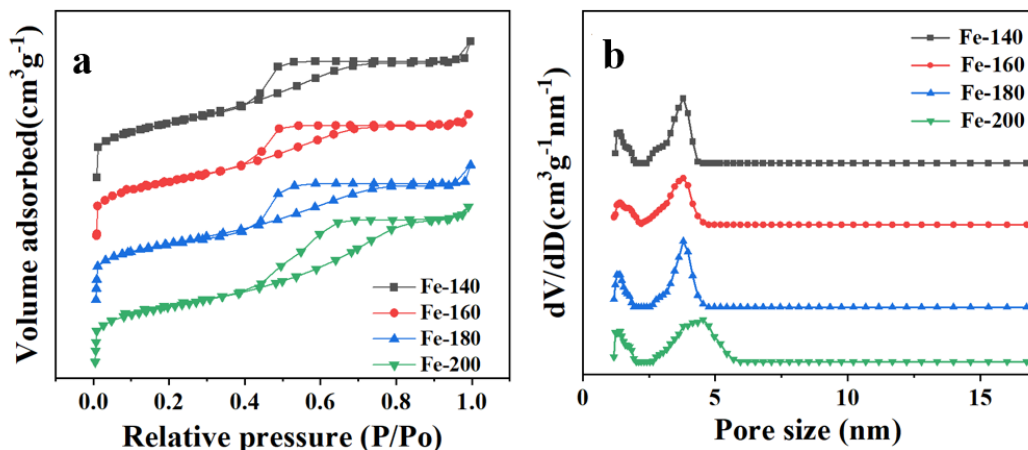


图 4-4 (a) Fe-140、Fe-160、Fe-180、Fe-200 的 N₂ 吸/脱附曲线; (b) Fe-140、Fe-160、Fe-180、Fe-200 的孔径分布曲线

Fig.4-4 (a) N₂ absorption/desorption curves of Fe-140, Fe-160, Fe-180 and Fe-200; (b) Aperture distribution curves for Fe-140, Fe-160, Fe-180 and Fe-200

4.3.3 X 射线衍射分析

图 4-5 显示的是 FeOOH@PCNFs、CNFs 和 PCNFs 的 XRD 分析图。可以看出, CNFs 和 PCNFs 所得 XRD 曲线与 FeOOH@PCNFs 材料的 XRD 曲线有明显的不同, FeOOH@PCNFs 的 XRD 曲线看不到特别明显的衍射峰, 这表明 FeOOH@PCNFs 材料具有非晶的特征。

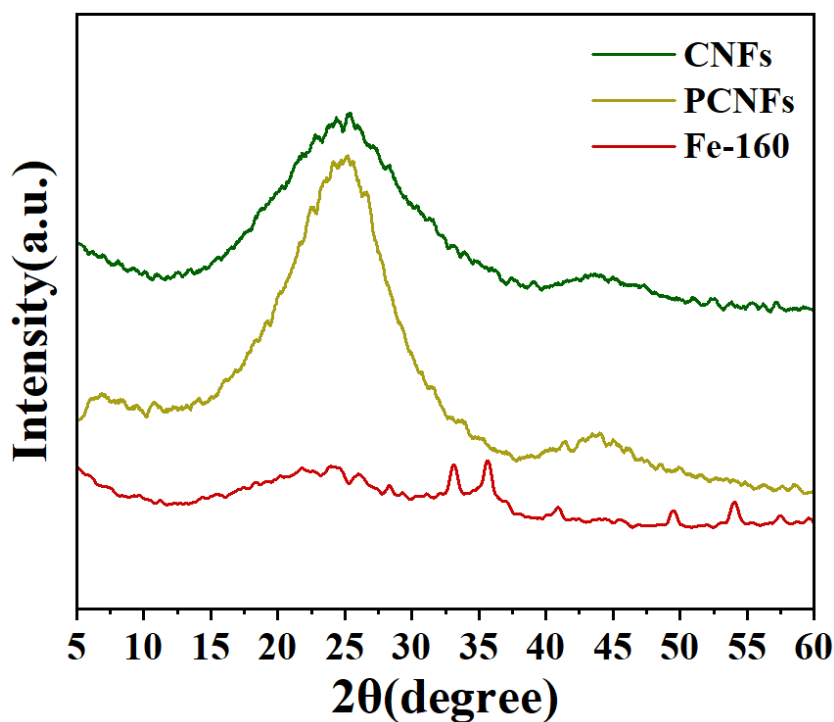


图 4-5 CNFs、PCNFs、Fe-160 的 XRD 图谱

Fig.4-5 XRD pattern of CNFs, PCNFs, Fe-160

4.3.4 X 射线电子能谱分析

为了解 FeOOH@PCNFs 中存在的化学元素，对不同水热反应温度下制备的 FeOOH@PCNFs 材料进行了 XPS 分析。如图 4-6 (a) 所示，可以看出图 FeOOH@PCNFs 的 XPS 的曲线的峰值非常明显。说明在水热反应制备的 FeOOH 的纯度较高。从 XPS 图谱可以看出，FeOOH@PCNFs 中存在 Fe、N、C、O 四种元素。

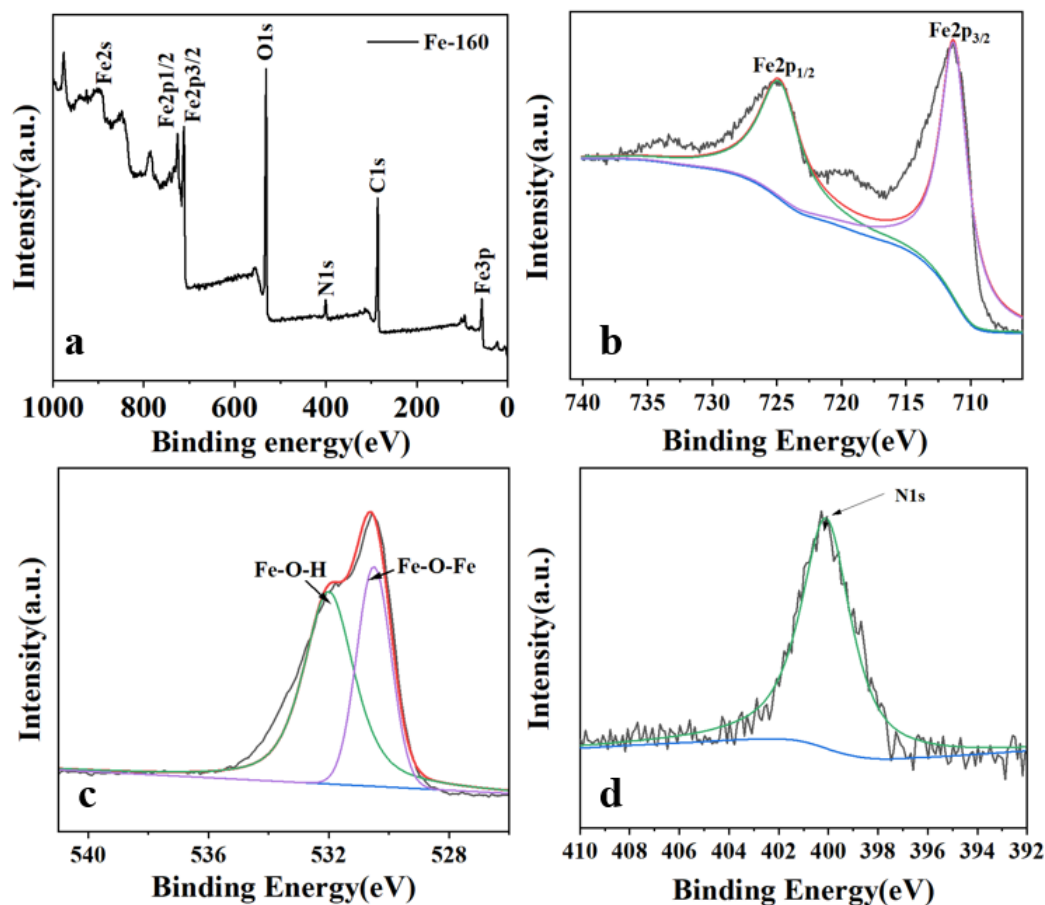


图 4-6 (a) Fe-160 的 XPS 谱图: (b) Fe 2p, (c) O 1s, (d) N 1s

Fig.4-6 (a) XPS spectrum of Fe-160: (b) Fe 2p, (c) O 1s, (d) N 1s

Fe2p 谱图 (图 4-6 (b)) 在 724.8 eV 处和 711.3 eV 处具有两个明显不相同的特征峰，分别属于 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2} 自旋轨道。这两个特征峰的行星峰分别位于 733.4 和 719.6 eV 处，这体现了 FeOOH 的特征峰。图 4-6 (c) O 1s 光谱中，有两个明显的峰值，每一个特征峰都代表一种物质，531.9 eV 处的特征峰代表 Fe-O-H 键，530.5 eV 处的特征峰表示 Fe-O-Fe 键。图 4-6 (d) 中 400.5 eV 处的

N1s 峰值为氧化 N，杂原子 N 能增加碳材料的自由电子，使其具有更多的活性位点。因此可以得出 XPS 结果符合 XRD 图谱推测的结论。

4.3.5 电化学性能研究

本实验的电化学性能测试均在三电极体系下进行，电解质为 2 M KOH 溶液。图 4-7 分别为 Fe-140、Fe-160、Fe-180、Fe-200 样品在实验参数为 5 mV/s~200 mV/s 时所获得的 CV 曲线。可以看出，Fe-140、Fe-160、Fe-180、Fe-200 样品的 CV 曲线具有明显的氧化峰和还原峰。随着水热反应的温度的增加，曲线的氧化还原特征峰越来越明显，说明 FeOOH@PCNFs 材料在进行充放电的过程中，产生的比电容以赝电容为主，属于氧化还原机制。这与图 4-1 相对应，即水热反应温度越高，合成的 FeOOH 越多，电极在充放电过程中产生的氧化还原反应就越明显。在扫描速率 5~200 mV/s，电压区间-1~0 V 下，四个样品都呈现出了良好的峰值重叠。

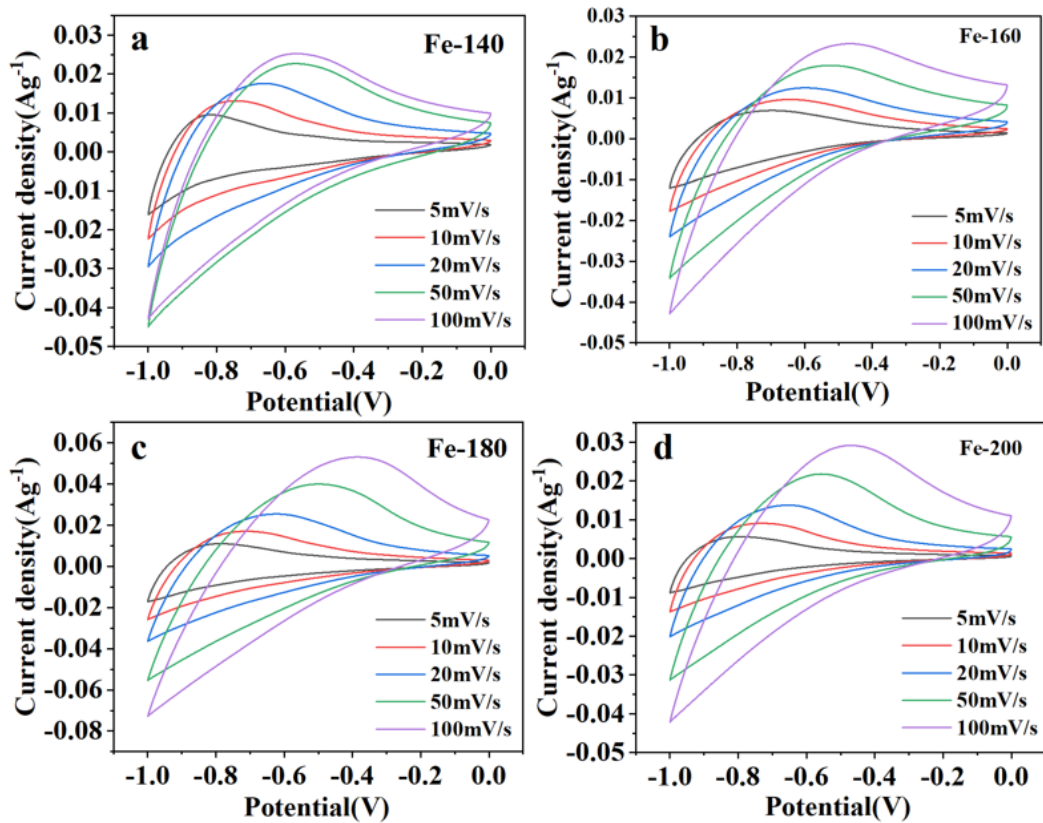


图 4-7 (a) Fe-140 在不同扫描速率下的 CV 曲线；(b) Fe-160 在不同扫描速率下的 CV 曲线；(c) Fe-180 在不同扫描速率下的 CV 曲线；(d) Fe-200 在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig.4-7 (a) CV curves of Fe-140 at different scanning rates; (b) CV curves of Fe-160 at different scanning rates; (c) CV curves of Fe-180 at different scanning rates; (d) CV curves of Fe-200 at different scanning rates

图 4-8 分别为 Fe-140、Fe-160、Fe-180、Fe-200 在电流密度为 0.5~5 A/g 时测试获得的 GCD 曲线。随着电流密度不断地增加，FeOOH@PCNFs 材料电极的放电时间呈现下降趋势，且曲线形状并不是完全的对称等腰三角形，表明不同反应温度的 FeOOH@PCNFs 材料电极都具有良好的倍率性能和赝电容特性。

结合图 4-7 (b) 和图 4-8 (b)，在不同的扫描速率为 5~100 mV/s 和电流密度为 0.5~5 A/g 的条件下，CV 曲线始终为类矩形状，以及明显的氧化还原峰，GCD 曲线表现出良好的赝电容特性。随着扫描速率的不断增加，阳极和阴极峰之间的间距也逐渐增加，这代表更高的电流密度，表明界面氧化还原反应的快速动力学特性。此外，这也表明该材料具有更高的特定赝电容行为。根据这一现象，FeOOH 可能的相关氧化还原反应机理可以描述如下^[58]：

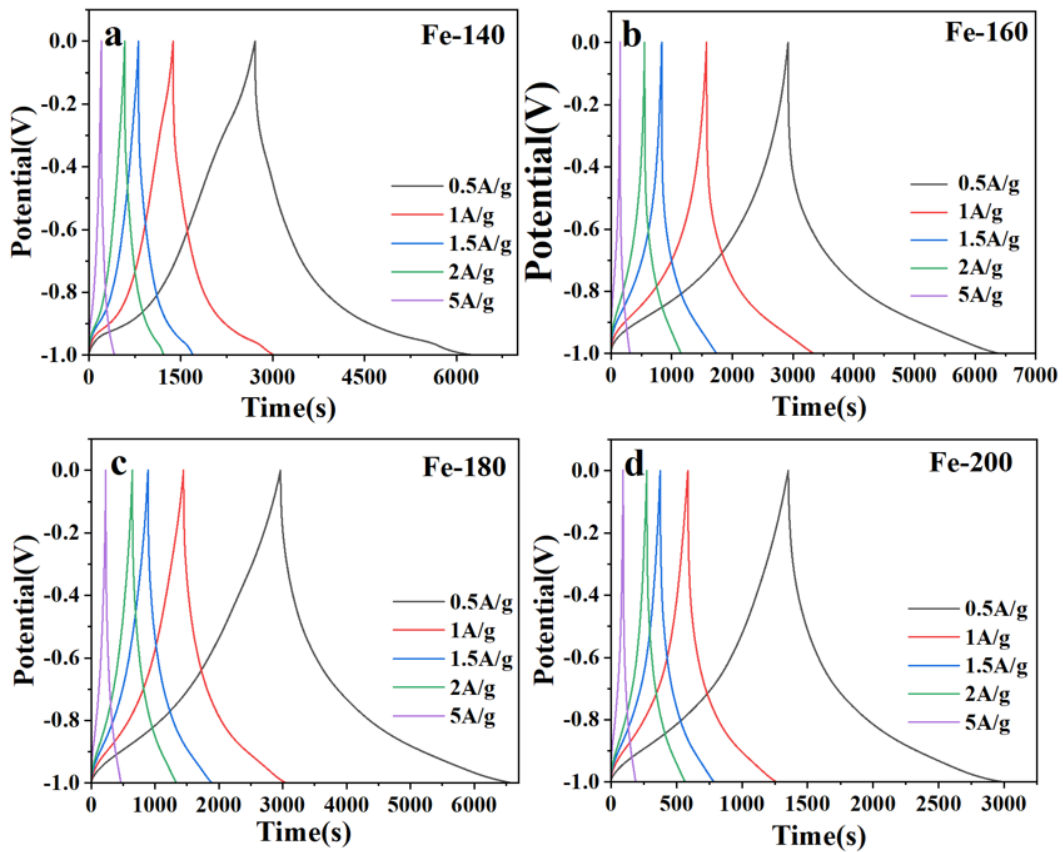
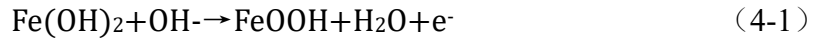


图 4-8 (a) 为 Fe-140 在不同电流密度下的 GCD 曲线；(b) 为 Fe-160 在不同电流密度下的 GCD 曲线；(c) 为 Fe-180 在不同电流密度下的 GCD 曲线；(d) 为 Fe-200 在不同电流密度下的 GCD 曲线

Fig.4-8 (a) GCD curves of Fe-140 at different current densities; (b) GCD curves of Fe-160 at different current densities; (c) GCD curves of Fe-180 at different current densities; (d) GCD curves of Fe-200 at different current densities

分别将不同水热反应温度制备的 $\text{FeOOH}@PCNFs$ 涂覆在泡沫镍上，并制备成电极后进行电化学性能测试。图 4-9 (a) 给出了在扫描速率为 5 mV/s 下，不同反应温度的 $\text{FeOOH}@PCNFs$ 材料的电极 CV 曲线。可以看出 $\text{FeOOH}@PCNFs$ 材料制备的电极，每一条 CV 曲线都具有有一对氧化还原峰，代表 $\text{FeOOH}@PCNFs$ 材料电极具有赝电容的特性。CV 曲线的面积代表着电容值，根据 CV 曲线的面积大小，可以判断材料比电容高低。面积越大相应的比电容值越高。因此，从图 4-8 (a) 中可以明显看到，样品 Fe-160 的 CV 曲线的面积最大，代表样品 Fe-160 具有最高的比电容。

图 4-9 (b) 为 Fe-140、Fe-160、Fe-180、Fe-200 样品在电流密度参数为 1 A/g 的条件下得到的 GCD 曲线。从图中可以看出，GCD 曲线并不是对称的等腰三角形，曲线产生了变形，这是赝电容存在的特性。其中，样品 Fe-160 放电时间最长。根据 GCD 公式 (2-1)，计算不同样品的比电容数值，在电流密度为 1 A/g 的条件下，Fe-140 电极的比电容为 1788 F/g ，Fe-160 电极的比电容为 1825 F/g ，Fe-180 电极的比电容为 1689 F/g ，Fe-200 电极的比电容为 682 F/g 。

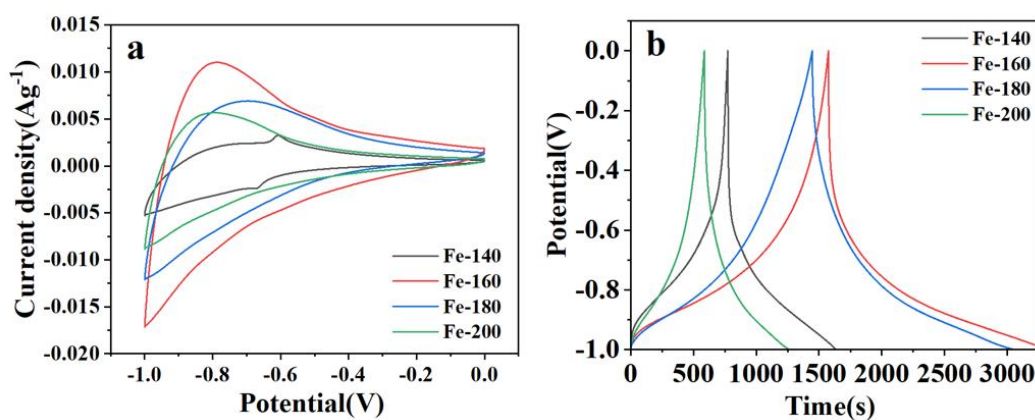


图 4-9 (a) Fe-140、Fe-160、Fe-180、Fe-200 在扫描速率为 5 mV/s 时的 CV 曲线；(b) Fe-140、Fe-160、Fe-180、Fe-200 在电流密度为 1 A/g 时的 GCD 曲线

Fig.4-9 (a) CV curves of Fe-140, Fe-160, Fe-180, Fe-200 at a scan rate of 5 mV/s ; (b) GCD curve of Fe-140, Fe-160, Fe-180, Fe-200 at current density of 1 A/g

为了进一步了解水热反应温度对 $\text{FeOOH}@PCNFs$ 的电化学性能产生的影响，对 $\text{FeOOH}@PCNFs$ 电极进行的电化学阻抗 (EIS) 测试。图 4-10 (a) 为 $\text{FeOOH}@PCNFs$ 材料电极的电化学阻抗曲线。曲线与实轴 Z' 的截距表示等效串联内阻 (R_s)，高频半圆直径代表电荷转移内阻 (R_{ct})，低频区域直线被称为 Warburg 内阻。由图可知，样品 Fe-160 电极具有最小的高频半圆直径，这代表

Fe-160 电极和电解质两者中间的阻力是最小的。在低频区域内, Fe-160 电极的 EIS 曲线非常接近垂直实轴 Z' 的状态, 说明其电容特性更加优异。Fe-160 电极的比表面积与其他的样品相比较, 较高的比表面积提供了更多的电子转移通道, 对电子的转移更加有利。电子转移速率的增加可以降低电荷转移的电阻, 并增加产生氧化还原反应的活性位点, 进而提高电极和电解质之间的接触面积。综上所述, Fe-160 电极在所有样品中的电化学阻抗最低。以上实验测试的数据表明 Fe-160 具有最佳的电化学性能, 结合 CV 曲线和 GCD 曲线, 得到的结论是一致的。

图 4-10 (b) 为 Fe-160 在电流密度参数为 10 A/g 条件下, 通过 2000 次连续的恒电流充放电获得的循环性能曲线。从图中可以看出, 2000 次的循环充放电之后, 比电容的保持率为 83%。依据现有的对 FeOOH 材料的研究可以发现, 如 Qing 等^[59]通过两步水热法制备 NiFe-LDH@FeOOH 负极材料, 循环 1000 次后保持率为 90.36%。Pan 等^[60]合成铁基氧化物 ($\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$) 纳米线。循环 2000 次后比电容保持率为 80%。Wei 等^[61]采用水解法制备了纳米柱状 β -FeOOH, 并对其电化学性能进行评价, 其中在 2000 次循环中保持 85% 的初始容量。FeOOH 材料的循环性能并不高, 故本文研究在 2000 次循环下 FeOOH@PCNFs 的比电容保持率。

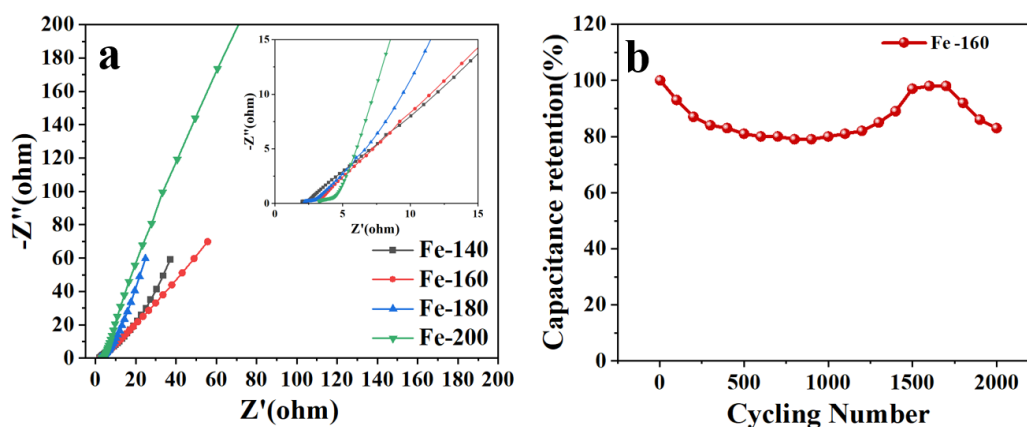


图 4-10 (a) Fe-140、Fe-160、Fe-180、Fe-200 的 EIS 曲线; (b) Fe-160 的循环性能曲线
Fig.4-10 (a) EIS curve of Fe-140, Fe-160, Fe-180, Fe-200; (b) Cycle performance curve of Fe-160

4.4 本章小结

本实验中，将多孔碳纳米纤维、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4HCO_3 分别溶解于无水乙醇中，然后将其倒入反应釜中，在简单的一步水热法反应条件下，成功制备了 $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ 电极。并研究了不同水热反应温度对 $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ 电极结构和性能的影响。结果表明，最佳的反应温度为 160°C （样品 Fe-160）。该材料具有 $56.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积，总孔体积为 $0.047 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。由于 $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ 材料具有片状结构特征，在电解质为 2 M KOH 水溶液中， 1 A/g 的电流密度参数下， $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ 材料优异比电容高达 1825 F/g 。在将电流密度增加到 10 A/g 的实验条件下，经过 2000 次的循环充放电测试后，比电容的保持率为 83%。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本文以 PAN 为碳源, PMMA 为制孔剂, 通过静电纺丝技术和一步碳化法制备 PCNFs。以此为基础, 在纺丝液中加入不同质量比的 SnCl_2 进行复合, 制备 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 材料。与 SnO_2 进行复合可以有效调整优化 PCNFs 的物理结构性能以及电化学性能。将 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 作为电极材料应用于超级电容器, 可以显著提升超级电容器的性能, 从而达到较好的储能效果, 推进储能领域的发展。此外, 将涂覆的集流体由泡沫镍换为导电非织造布, 探究改变超级电容器电极的集流体对材料的电化学性能的影响。将 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 材料涂敷在导电非织造布上, 制备成超级电容器电极, 经过研究发现, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 电极的电化学性能得到了明显的改善。为了进一步提升多孔碳纳米纤维的电化学性能, 并拓展其在超级电容器电极方面的应用, 以 PCNFs 为碳源, 通过一步水热法制备 $\text{FeOOH}@\text{PCNFs}$ 材料, 非晶 FeOOH 负载在 PCNFs 上后, 其电化学性能与 PCNFs 和 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 相比有很大的提升。具体结论如下:

(1) 以 PAN 为碳源, PMMA 为制孔剂, 加入不同质量比的 SnCl_2 后, 通过静电纺丝技术制备 CNFs, 再经一步碳化制备 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 材料, 探讨了 SnO_2 复合质量比对多孔碳纳米纤维材料结构和电化学性能的影响。确定最佳的复合比例为 $\text{PAN}:\text{SnCl}_2=1:0.75$, 所制备的多孔碳纳米纤维比表面积可达 $371.66 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积达到 $0.235 \text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔含量高达 62%。将其作为超级电容器的电极材料, 以泡沫镍为电极集流体, 在三电极体系下, 以及电流密度参数为 1 A/g 时, 比电容高达 539 F/g 。在二电极体系下依旧表现出稳定的电化学性能, $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}-0.75$ 电极材料在电流密度为 1 A/g 的条件下, 比电容可以达到 138 F/g , 能量密度为 75 Wh/kg 。 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 材料具有优异的循环稳定性能, 在电流密度为 10 A/g 的条件下, 经过循环充放电 10000 次, 比电容保持率为 92%。将性能最佳的样品涂敷在导电非织造布上做成电极, 其比电容可高达 845 F/g 。表明 $\text{SnO}_2@\text{PCNFs}$ 电极材料具有优异的电化学性能, 在能源储存领域具有较好

的应用前景。

(2) 以 PCNFs 为载体, 与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 进行复合, 通过一步水热法制备 $\text{FeOOH}@PCNFs$ 材料。研究不同反应温度对该材料结构性能的影响。并确定最佳反应温度为 160°C , 该温度下制备的 $\text{FeOOH}@PCNFs$ 材料比表面积为 $56.5\text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 $0.047\text{ cm}^3/\text{g}$ 。在电流密度参数为 1 A/g 的条件下, 比电容高达 1825 F/g 。在电流密度参数为 10 A/g 的条件下, 循环充放电 2000 次后, 比电容保持率为 83%。

5.2 展望

本文以 PAN 为碳源, 以及 PMMA 为制孔剂, 将两者共混于 DMF 中制备纺丝液, 通过静电纺丝技术以及一步碳化法制备多孔碳纳米纤维材料。以此为基础与金属氧化物 (SnO_2) 和金属氢氧化物 (FeOOH) 复合, 探究了不同复合比、水热反应温度等工艺参数对多孔碳纳米纤维复合材料结构与性能以及电化学性能的影响。本课题还有待进一步深入研究:

(1) 本文对 FeOOH 材料的循环稳定性能改善不明显, 且倍率性能较差, 提高 FeOOH 材料的稳定性还有待研究。且没有成功将 $\text{FeOOH}@PCNFs$ 制备成非织造布柔性电极, $\text{FeOOH}@PCNFs$ 材料在二电极体系下无法成功测出数据, 希望未来通过进一步研究解决这个问题。

参考文献

- [1]Xiao K, Ding L X, Liu G, et al. Wang, Freestanding, hydrophilic nitrogen-doped carbon foams for highly compressible all solid-state supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 5997–6002.
- [2]Platform. Energy beyond neoliberalism: A new energy settlement will be an important part of the transition from neoliberalism[J]. *Soundings: A journal of politics and culture*, 2015, 59.
- [3]Yang X, Qu F, Niu H, et al. High-performance aqueous asymmetric supercapacitor based on spinel LiMn_2O_4 and nitrogen-doped graphene/ porous carbon composite[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180: 287-294.
- [4]Li G, Cai H, Li X, et al. Construction of hierarchical $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni-MOF}$ hybrid arrays on carbon cloth as superior battery-type electrodes for flexible solid-state hybrid supercapacitors[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 37675–37684.
- [5]马鑫杨, 季佳琪, 康豪杰等. 碳材料基柔性超级电容器电极材料的研究进展[J]. *吉林工程技术师范学院学报*, 2023, 39(12): 91-96.
- [6]Ashuri M, He Q, Liu Y, et al. Synthesis and performance of nanostructured silicon/graphite composites with a thin carbon shell and engineered voids[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 274-283.
- [7]Ashuri M, He Q, Shaw L L. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter[J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 74-103.
- [8]Dubal D P, Ayyad O, Ruiz V, et al. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries[J]. *Royal Society of Chemistry Chemical Society Reviews*, 2015: 1777–1790.
- [9]Shiva kumara S, Munichandraiah N. In-situ preparation of nanostructured $\alpha\text{-MnO}_2$ /polypyrrole hybrid composite electrode materials for high performance

- supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 787: 1044-1050.
- [10]李树锋, 程博闻, 罗永莎等.聚丙烯腈基活性中空碳纳米纤维制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2019 (10): 1-6.
- [11]李树锋, 罗永莎, 徐经纬等.聚丙烯腈前驱体的优化及其中空碳纳米纤维的制备[J]. *现代化工*, 2019 (11): 108-112.
- [12]Seo D K, Jeun J P, Kim H B, et al. Preparation and characterization of the carbon nanofiber mat produced from electrospun PAN/lignin precursors by electron beam irradiation[J]. *Reviews On Advanced Materials Science*, 2011, 28(1): 31-34.
- [13]康一帆, 张益飞, 焦晓宁. 静电纺中空纳米纤维内部结构的研究进展[J]. *毛纺科技*, 2018, 46(12): 13-17.
- [14]杨小龙, 王晨昊, 卢振杰等. 三维多孔碳纳米管-还原氧化石墨烯复合气凝胶应用于高性能对称超级电容器[J]. *无机化学学报*, 2024,40(01): 155-163.
- [15]Yang G, Zhang Z, Zhang Z, et al. Rational construction of well-defined hollow double shell SnO₂/mesoporous carbon spheres heterostructure for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021: 159810.
- [16]Cao M, Cheng W, Ni X, et al. Lignin-based multi-channels carbonnanofibers @SnO₂nanocomposites for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 345: 136172.
- [17]] Panagiotis R, A A K A, M A P, et al. Flexible nuclear plants with thermal energy storage and secondary power cycles: Virtual power plant integration in a UK energy system case study[J]. *e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, 2022,2.
- [18]岳晓明, 刘天龙, 赵子涵等. 沥青基多孔炭材料制备及其双电层储能性能[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(01):101-109.
- [19]Bandara T, Alahakoon A, Mellander E B, et al. Activated carbon synthesized from Jack wood biochar for high performing biomass derived composite double layer supercapacitors[J]. *Carbon Trends*, 2024: 5-28.
- [20]Liang L, Li L, Chen R, et al. Research advances in plant-derived activated carbon

- for electric double layer capacitors[P]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024: 5-28.
- [21]董韬文, 张伟,郑伟涛. 赝电容的起源和本体相赝电容的实现[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(02): 442-453.
- [22]冯东阳. 非对称型超级电容器法拉第赝电容电极材料的制备及其电化学性能的研究[J]. 2024: 5-28.
- [23]Hu Y R, Dong X L, Zhuang H K, et al. Introducing Electrochemically Active Oxygen Species to Boost the Pseudocapacitance of Carbon-based Supercapacitor[J]. *Chem Electro Chem*, 2021(16):8.
- [24]章锦, 魏涛, 黄廷立. 混合型超级电容器外特性的研究[J]. *汽车电器*, 2024, (01): 53-55.
- [25]Zhang H, Lu Z, Liu B, et al. Metal-electronegativity-induced sulfur-vacancies and heterostructures of MnS_{1-x}/ZnS-NC@C with dual-carbon decoration for high-performance sodium-ion storage[J]. *Composites Part B*, 2024: 5-28.
- [26]Yue Z, Wei-Bin Z, Yang L, et al. Construction of ultra-stable and high-performance sodium-ion hybrid capacitors via CoMoO₄ nanorods anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2024(Feb.1): 592.
- [27]于川力,王经逸,贾红兵,等.静电纺丝的应用研究进展[J].*化工新型材料*,2022,50(S1):50-55.
- [28]Xicheng G, Jianqiang B, Lulin X, et al. Preparation of NiFe₂O₄@slit modified hollow carbon fiber via electrospinning for supercapacitor electrode material[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 591.
- [29]Hongquan Y, Zhuang T, Hengyan Z, et al. Electrospinning preparation and electrochemical supercapacitor performance of dendrite-like 3D MgCo₂O₄/C nanofibers[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(1):1203-1213.
- [30]杨海贞,周泽林,马闯,等.静电纺丝 PANI 基纳米纤维制备及其应用研究[J]. *棉纺织技术*, 2024, 52(02):83-89.
- [31]崔启征, 董相廷, 于伟利, 等. 静电纺丝技术制备无机物纳米纤维的最新研究进

- 展[J]. 稀有金属材料与工程, 2006(7): 1167-1171.
- [32]郭维敏, 李树昌, 闫发发, 等. 水热法合成纳米 MoS_2 研究与应用进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(01):54-65.
- [33]Ankinapalli R O, Krishna V N B, Ayyaluri R R, et al. $\text{ZnMoO}_4/\text{MoO}_3$ composite materials via facile one-step hydrothermal route for efficient hybrid supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 85: 111043.
- [34]Jeeva K J, Dhilip R K, Imran H, et al. One-pot synthesis of morinda pubescens fruit-like structure of $\text{Bi}@\text{BiVO}_4$ by a simple hydrothermal route: High performance and long-term stability for supercapacitor applications[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 75.
- [35]韩晨晨. 水热法制备 CoNi_2S_4 及其电容特性研究[D]. 中国矿业大学, 2024.
- [36]Nethaji S, Arumugam S, Murugan D. Estimating the Adsorption Thermodynamics of a Toxic Pollutant by Activated Carbon Coated with Superparamagnetic Nanoparticles Using Isothermal Titration Calorimetry[J]. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 2024, 28(3).
- [37]黄德超,黄德欢. 碳纳米管材料及应用[J]. 物理学进展, 2004, 24(3): 15.
- [38]胡耀娟, 金娟, 张卉, 等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用[J]. 物理化学学报, 2010(8):14.
- [39]田艳红, 付旭涛, 吴伯荣. 超级电容器用多孔碳材料的研究进展[J]. 电源技术, 2002, 26(6): 5.
- [40]Abdul A K H, Mohd A A M S, Farah B, et al. Network Structure and Mechanical Properties of Flexible Electronic Interconnects based on Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) and Liquid Silicone Rubber (LSR) Conductive Polymer Composites[J]. Journal of Electronic Materials, 2024, 53(3): 1255-1263.
- [41]Yoon W S, Chung K Y, Yang X Q, et al. Investigation of the Charge Compensation Mechanism on the Lithium Transition Metal Oxide Electrode during Li-ion deintercalation by Soft X-ray Absorption Spectroscopy[J]. Nephron Experimental Nephrology, 2006, 126(4): 175-82.

- [42]Haoxiang W, Wei Z, Hong C, et al. Towards unlocking high-performance of supercapacitors: From layered transition-metal hydroxide electrode to redox electrolyte[J]. 中国科学: 技术科学英文版, 2015(11): 20.
- [43]Xuan D, Liu J, Wang D, et al. Facile Preparation of Low-Cost and Cross-Linked Carbon Nanofibers Derived from PAN/PMMA/Lignin as Supercapacitor Electrodes[J]. Energy & Fuels, 2020, 35(1).
- [44]Qu G, Yang J, Ran Y, et al. Adsorption performance and mechanism of TiO₂/PVDF-based lithium-ion imprinted membrane in leaching solution of spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 442140982.
- [45]金文. 浅谈传统电容器与智能电容器的应用[J]. 中国科技博览, 2014, 000(032): 248-248.
- [46]Mu J, Chen B, Guo Z, et al. Tin oxide (SnO₂) nanoparticles/ electrospun carbon nanofibers (CNFs) heterostructures: Controlled fabrication and high capacitive behavior[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 356(2):706-712.
- [47]王洋, 苏松飞, 徐浩然等. 聚焦超声作用下 SnO₂ 气体传感器响应特性研究[J]. 南京工程学院学报(自然科学版), 2023, 21(03):54-59.
- [48]王文昊, 陈胜利, 周政. 均一孔径 SiO₂ 催化剂载体的制备[J]. 化工学报, 2010, 61(09):2373-2378.
- [49]Mashola A T, Mugadza K, Matthews T, et al. The Effect of Ga Incorporation in TiO₂/SnO₂ Nanoparticle - Decorated Hierarchical ZSM - 5 Composite as Precious - Metal - Free Electrocatalysts for Oxygen Electro - Reduction[J]. ChemElectroChem, 2024, 11(3).
- [50]Balanagireddy G, Narayana A, Roopa M. Deployment of low-cost green synthesized SnO₂ and CuO nanoparticles bi-layer based transistor for H₂S detection[J]. Results in Chemistry, 2024, 7101322.
- [51]刘明珠, 樊烧, 张萧宇等. SnO₂ 作散射层的光阳极膜厚对量子点染料敏化太阳能电池光电性能的影响[J]. 材料研究学报, 2023, 37(07):554-560.
- [52]张校菠, 陈名海, 张校刚, 等. 静电纺丝制备多孔碳纳米纤维及其电化学电容行

- 为[J]. 物理化学学报, 2010(12): 6.
- [53]Mattia D, Rossi M P, Kim B M, et al. Effect of Graphitization on the Wettability and Electrical Conductivity of CVD-Carbon Nanotubes and Films[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(20):9850-5.
- [54]Zhi-Mou P I, Dong R, Xiao-Long S, et al. The Research of Trial Manufacturing and Performance Test Base on Environmental Protection Type of the Cartridge Case of Fireworks[J]. Development & Innovation of Machinery & Electrical Products, 2008, 42(6): 1121-1132.
- [55]Sarkar M, Baral A, Mukherjee N. Synergistically active V⁵⁺/V⁴⁺ couple in nanoribbon like GO/V₂O₅ composite for enhanced supercapacitive energy storage attributes: Optimization of electrode composition and electrolyte[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 84: 110662.
- [56]Lu Q, Lattanzi M W, Chen Y, et al. Supercapacitor Electrodes with High - Energy and Power Densities Prepared from Monolithic NiO/Ni Nanocomposites[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(30):6847-6850.
- [57]Chengxiang S, Wenxia P, Dianyuan Z, et al. Low-Crystalline Fe OOH Nanoflower Assembled Mesoporous Film Anchored on MWCNTs for High-Performance Supercapacitor Electrodes[J]. Merican Chemical Society, 2020, 5(9): 4532-4541.
- [58]Lushan Y, Yu L, Jingbo L, et al. One-pot hydrothermal synthesis of amorphous FeOOH on Ni foam for high performance supercapacitors [J]. Journal of Alloys & Compounds, 763(2018):134-140.
- [59]Sun Q, Yao K, Zhang Y. MnO₂-directed synthesis of NiFe-LDH@FeOOH nanosheet arrays for supercapacitor negative electrode[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(09): 2343-2346.
- [60]Wei P, Mu Z, Fangqi G, et al. Conductive Fe@Fe₂O₃/FeOOH necklace-like nanowires of high electrochemical performances for a supercapacitor application[J]. Materials Research Bulletin, 2022, 145.
- [61]Jin W, Cao G, Sun J. Hybrid supercapacitor based on MnO₂ and columned FeOOH

using Li_2SO_4 electrolyte solution[J]. Journal of Power Sources, 2007, 175(1): 686-691.

攻读学位期间发表的论文及专利申请

- [1] 程亚玲, 王洪杰, 王赫, 等. 静电纺中空结构碳纳米纤维制备与应用研究进[J]. 材料科学与工程学报, 2024:1673-2812.
- [2] Wang H, Hu C W, **Cheng Y L**, et al. High-performance, flexible, all-solid-state, asymmetric supercapacitors from recycled resin-based activated carbon, MnO₂, and waste nonwoven materials[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 84: 110960.
- [3] 王洪杰, 王赫, 程亚玲, 等. 一种聚合物基多孔炭超级电容器电极的制备方法, CN117059402A[P]. 2023.

致谢

时光转瞬即逝，三年的研究生生涯马上就要将宣告结束了。在母校学习生活的点点滴滴让我难以忘怀。回望这几年的时光，不仅仅是三年，本人大学四年以及研究生生涯都是在这所学校度过的，回忆着七年的时光，我很开心能在安徽工程大学读完研究生的学习生涯，很庆幸能再一次回到母校的怀抱，也很感激一直以来母校对我的淳淳教诲。在安工程几年的时光里我收获很多，这期间取得的每一次进步和成长都离不开老师、同学和家人的帮助和支持，在此致以最诚挚的谢意。

首先要感谢我的导师徐珍珍和王赫、王洪杰老师，三年研究生期间给予我悉心栽培，对我在学习、工作和生活给予很多关心和支持。在老师们的悉心指导和帮助下，顺利的完成了毕业论文的选题、开题、撰写、定稿的整个过程。老师们超高的学术水平和严谨的科研态度，让我受益匪浅，是我科研道路上的学习榜样。再一次感谢王赫老师在科研上对我的悉心指导和帮助，感谢课题组的老师们对我在科研上的帮助，每当我在科研工作上遇到困难时，在组会上会对我科研方向和困惑的地方进行指导，提出了很多宝贵的意见。同时也感谢王洪杰老师在这三年里亦师亦友般的指导和帮助我。

感谢我们课题组的学长胡程文对我的帮助与支持以及纺织研 21 级的同学们，感谢我的好朋友们张悦、吴宇洁、彭博在学习和生活上的支持与陪伴，由衷的感谢你们的陪伴和帮助。

最后，感谢父母的支持和理解，是你们的支持让我顺利走完了这几年的道路，感谢父母再背后默默付出的全部。谢谢你们，我爱你们。