

基于收缩高密度碳纳米管阵列的柔性固态超级电容器

朱畦 袁协涛 诸翊豪 张晓华 杨朝晖

Flexible solid-state supercapacitors based on shrunk high-density aligned carbon nanotube arrays

Zhu Qi Yuan Xie-Tao Zhu Yi-Hao Zhang Xiao-Hua Yang Zhao-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 028201 (2018) DOI: 10.7498/aps.20171855

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20171855>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

平面团簇稳定结构的蒙特卡罗树搜索

Monte-Carlo tree search for stable structures of planar clusters

物理学报.2017, 66(16): 163601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.163601>

基于镍泡沫支撑的 Co_3O_4 纳米多孔结构的高性能超级电容器电极

Co_3O_4 mesoporous nanostructure supported by Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes

物理学报.2017, 66(12): 128201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.128201>

吸附氢分子的振动态及熵的计算

Vibration states and entropy of adsorbed hydrogen molecules

物理学报.2017, 66(10): 103601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.103601>

基于改进 Basin-Hopping Monte Carlo 算法的 $\text{Fe}_n\text{-Pt}_m$ ($5 = n+m = 24$) 合金团簇结构优化

Structural optimization of $\text{Fe}_n\text{-Pt}_m$ ($5 = n+m = 24$) alloy clusters based on an improved Basin-Hopping Monte Carlo algorithm

物理学报.2017, 66(5): 053601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.053601>

电场诱导 $(\text{MgO})_{12}$ 储氢的从头计算研究

The electric field effect on the hydrogen storage of $(\text{MgO})_{12}$ by ab initio calculations

物理学报.2015, 64(19): 193601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.193601>

基于收缩高密度碳纳米管阵列的 柔性固态超级电容器*

朱畦 袁协涛 诸翊豪 张晓华 杨朝晖†

(苏州大学, 物理光电能源学部软凝聚态物理及交叉研究中心, 苏州 215006)

(2017年8月17日收到; 2017年10月20日收到修改稿)

柔性超级电容器因其加工方式灵活, 具有高的能量密度和可剪裁可弯曲的特性, 近年来受到广泛的关注. 碳纳米管阵列凭借其自身良好的电化学性能、高效的电荷转移率和良好的循环寿命被视为理想的能量储存材料. 然而原始碳纳米管阵列密度较小, 且因管间较弱的相互作用力使得其在加工和转移过程中容易倒塌散落, 从而限制了碳纳米管阵列直接用于组装柔性电子器件. 本文应用无水乙醇对阵列进行收缩处理, 在保持阵列高度取向优势的前提下大大增加了阵列的密度和机械强度, 同时使用生物相容性好的聚乙烯醇 (PVA) 导电凝胶包埋碳纳米管阵列来制备柔性固态超级电容器. PVA 包埋的阵列复合体在折叠、弯曲过程中既能保持良好的机械稳定性和柔性, 又能保持碳纳米管的高度取向性. 使用原位电氧化对碳纳米管阵列外壁进行简单的电化学修饰, 可以进一步提高该复合器件的性能. 该方法为未来研发可穿戴电子器件以及可植入医学器件提供了新思路.

关键词: 高密度碳纳米管阵列, 水凝胶, 固态, 超级电容器**PACS:** 82.47.Uv, 36.40.-c**DOI:** 10.7498/aps.67.20171855

1 引言

随着全球人口的增多以及经济的快速增长, 能源需求日益增加, 传统化石燃料的燃烧带来的诸多问题, 现阶段已不能满足人们对大量能量的需求^[1,2], 人们因此致力于寻求新型清洁能源如风能、太阳能、潮汐能等. 同时相对于新能源开发而言, 高性能储能器件的研发也迫在眉睫. 目前储能器件主要有传统电容器、一次电池、二次电池、超级电容器 (super capacitor). 对比传统电容器, 超级电容器具有更高的电容量和较高的能量密度; 相对于电池而言, 超级电容器则具有较高的功率密度, 充放电时间短以及优异的循环寿命, 并广泛应用于数码产品、后备电源系统、电动汽车等领域^[3,4]. 超级电容器主要分为双电层超级电容器和赝电容超级

电容器. 双电层超级电容器主要依靠电极溶液界面静电的相互作用来储存电荷, 而赝电容超级电容器主要是在电极材料上发生快速的氧化还原反应来储存能量^[5,6]. 随着新一代便携式和柔性电子产品, 如滚动显示器、光伏电池和可穿戴智能电子设备的出现, 以及对能量和功率的需求进一步提高, 传统的超级电容器已不能满足这些需求, 这促使人们探索灵活、轻便、环保的新型储能设备^[7]. 对比传统的基于液态电解质的超级电容器, 固态柔性超级电容器具有质轻便携、可弯曲折叠、绿色环保、环境稳定等诸多优点, 具有成为下一代新型电子设备储能器件的巨大潜力^[7-9]. 目前碳材料是用于制备超级电容器的最常见材料之一, 通常包括无定型碳、碳纳米管、石墨烯等. 这些碳材料依靠其在高电流密度下的高循环稳定性可用来加工双电层柔

* 国家自然科学基金 (批准号: 21204059)、江苏省特聘教授计划和天津工业大学膜分离及膜过程国家重点实验室开放课题 (批准号: M2-201501) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangzhaohui@suda.edu.cn

性全固态超级电容器^[10,11]. 相对于其他碳材料碳纳米管具有三维孔状结构、优异的导电性、较高的比表面积等诸多优点, 常用于组装高性能超级电容器^[12-14]. 目前碳纳米管材料主要包含无规分布的碳纳米管粉体和具有高度取向结构的碳纳米管阵列. 相对于无规分布的碳纳米管而言, 取向排列的碳纳米管阵列具有更加规则的孔状结构、更短的离子传输路径以及较小的电荷转移电阻, 更加适合组装超级电容器^[15]. 虽然文献中已有报道使用碳纳米管阵列作为电极材料制备超级电容器^[16,17], 然而直接生长的碳纳米管阵列机械性能较差、密度小, 在转移或组装器件过程中易发生倒塌散落从而失去本身所具有的取向性和规整性的优势. 本文采用无水乙醇溶液对碳管阵列进行收缩处理来获取高密度的多壁碳纳米管阵列, 在保持阵列优异导电性、规则多孔结构等优势的同时又能大幅度提高阵列的密度和机械强度^[18,19]. 进而使用聚乙烯醇 PVA/H₃PO₄ 凝胶对其进行包埋处理, 并通过抽真空协助的方法使导电水凝胶填充在碳管与碳管之间从而进一步稳定阵列的取向结构, 同时赋予复合薄膜柔性的特点. 选择 PVA 水凝胶的原因是由于其与有机离子凝胶相比具有制作方法简单、价格便宜、无毒、黏度小、离子传输速率快且具有较好的生物相容性的优势, 更加适用于可穿戴电子器件或可植入电子器件等领域^[7,9]. 此外应用原位电氧化的方法对碳纳米管外部进行修饰, 进一步提高柔性器件的性能, 为未来制备大能量密度的固态柔性储能器件提供帮助.

2 实 验

2.1 聚乙烯醇(PVA)收缩碳纳米管阵列(CNT_S)复合电极的制备

碳纳米管阵列(aligned carbon nanotube, ACNT)由传统的化学气相沉积法(CVD)生长制备, 可根据生长时间的不同来控制碳纳米管阵列的高度^[20], 生长的碳纳米管阵列高度一般为 200—600 μm, 本实验中选择高度为 500 μm 的阵列作为研究对象. 首先将碳纳米管阵列完全浸入到无水乙醇溶液中, 待完全浸润后将其从基底硅片上脱离放置在通风橱 24 h. 待无水乙醇完全挥发后得到与原始阵列相比体积收缩 8—10 倍的高密度碳纳米管阵列. 将收缩后的碳纳米管阵列完全浸泡在

质量分数为 10% 的 PVA/H₃PO₄ (1 : 1.5) 水溶液中 24 h, 并通过抽真空协助的方法让凝胶溶液扩散进入到碳纳米管阵列间隙之间, 待凝胶固化后得到 CNT_S/PVA 复合阵列膜. 最后使用 PVA/H₃PO₄ 导电凝胶将 CNT_S/PVA 复合膜与集流体碳布相黏连得到固态柔性复合电极材料.

2.2 两电极体系器件电化学性能测试

将获得的两个 CNT_S/PVA 复合电极中间由一薄层 PVA/H₃PO₄ 凝胶相隔连接, 组成三明治夹心结构的对称柔性固态超级电容器(器件尺寸 3 mm × 3 mm × 3 mm). 器件性能测试采取两电极体系进行, 采取传统的循环伏安扫描(cyclic voltammograms, CV)、恒电流充放电实验(galvanostatic charge-discharge, GCD)进行电化学性能测试, 并采取电化学交流阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)对其界面电阻的性质进行研究. 描述电化学性能的参数电容 C_v (mF·cm⁻³)、能量密度 E (mW·h·cm⁻³)、功率密度 P (mW·cm⁻³) 均由以下公式进行计算:

$$C_v = \frac{\int U dI}{2 \times S \times V \times \Delta V}, \quad (1)$$

$$C_v = \frac{I \times t}{\Delta V \times V}, \quad (2)$$

$$E_v = \frac{1}{2} \times C_v \times \Delta V^2, \quad (3)$$

$$P_v = \frac{E_v}{t} \quad (4)$$

以上公式中 U (V) 为某一时刻的电压, I (A) 为放电电流, t (s) 为放电时间, ΔV (V) 为测量电压范围, V (cm³) 为器件总体积 (0.027 cm³), S (V/s) 为扫描速度.

2.3 两电极体系电化学氧化

采取过电位 (1—2 V) 对器件进行电化学氧化, 电压范围分别为 0—1, 0—1.2, 0—1.4, 0—1.6, 0—1.8, 0—2 V, 每个电压范围进行 10 次循环扫描, 并通过进行 GCD, EIS 测试来研究其氧化对器件性能产生的影响.

3 结果与讨论

收缩示意图以及碳管阵列微观形态图如图 1 所示.

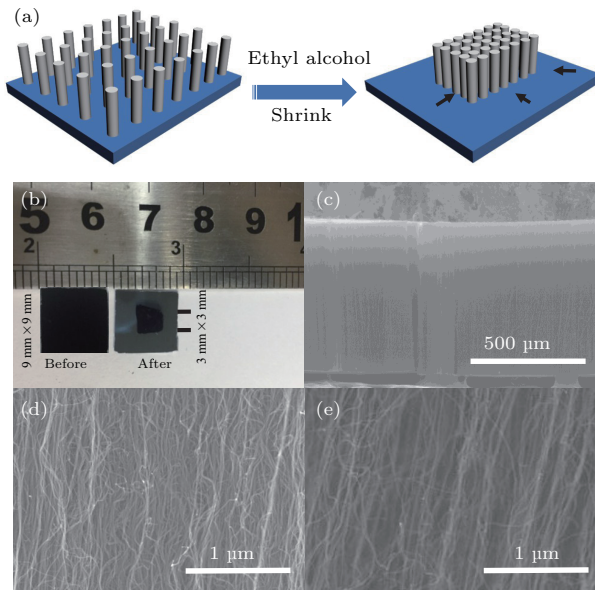


图1 (a) 碳纳米管阵列用无水乙醇收缩示意图; (b) 阵列收缩前后尺寸对比照片; (c) 具有垂直取向的碳纳米管阵列扫描电子显微镜 (SEM) 图; (d) 和 (e) 相同放大倍数的收缩后和收缩前 SEM 图

Fig. 1. (a) Schematic of the shrink CNTA by ethyl alcohol; (b) photographs of CNTA before and after shrink; (c) SEM images of 500 μm-thick vertically aligned CNT arrays; (d) and (e) SEM cross-section images of CNTA after and before shrink in the same magnification.

具有高度取向的碳纳米管阵列采用传统的 CVD 制备。生长制备的碳纳米管阵列直径在 15—20 nm 左右, 密度约为 $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, 碳管与碳管之间的间隙约为 40 nm。图 1(a) 为碳纳米管阵列经过无水乙醇收缩的示意图。图 1(b) 为阵

列收缩前后的对比图照片, 从图中可以看出阵列由原始尺寸 $9.0 \text{ mm} \times 9.0 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 收缩为 $3.0 \text{ mm} \times 3.0 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$, 体积缩小了 $1/9$, 相应的阵列密度由 $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增大为 $9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。图 1(c) 高度为 $500 \text{ }\mu\text{m}$ 的具有垂直取向的碳纳米管阵列, 表明原始的碳纳米管阵列具有良好的取向特征, 在组装器件时为离子传输提供了较短的离子传输通道。图 1(d) 和图 1(e) 为较大相同放大倍数下收缩后和收缩前的 SEM 对比图, 可以看出阵列的密度有明显的增加, 但碳管高度取向的特性并未发生改变。

用收缩后的碳纳米管阵列组装成柔性固态器件, 组装示意图如图 2 所示。柔性器件电化学性能测试如图 3 所示。实验中电化学性能测试均采取两电极体系。工作电极夹头与柔性器件正极相连, 参比电极与电极夹头与柔性器件负极相连。碳纳米管阵列的厚度为 $500 \text{ }\mu\text{m}$, 整个柔性器件的电活性材料即碳纳米管的总质量为 0.81 mg , 整个器件的体积为 0.027 cm^3 , 器件的电活性材料沉积量为 $30 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。图 3(a) 为 $10\text{--}100 \text{ mV/s}$ 的循环扫描图, 图形整体呈类矩形形状, 体现出良好的双电层电容的特征, 根据 (1) 式从图中可以计算出在 10 mV/s 的扫速下器件的电容量可达 $467 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($140.1 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$), 性能远远高于文献中报道的用离子凝胶组装的碳管阵列器件所达到的电容量 $0.43 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ [21]。当扫速增加 10 倍即 100 mV/s 时相应的电容量仍能保持在初始电容量的 60.8%,

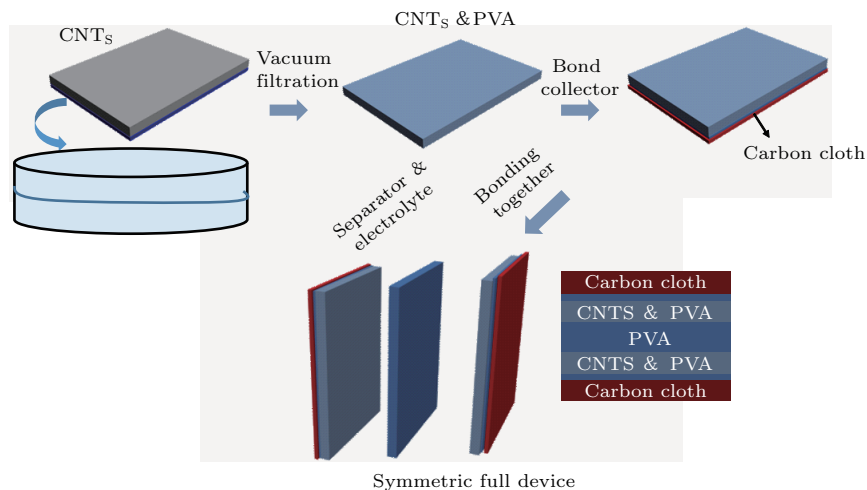


图2 基于高密度碳管阵列的柔性固态超级电容器件组装过程示意图

Fig. 2. Schematic of the assembly process of flexible solid-state SCs devices.

体现出柔性器件较好的倍频效应和优异的电容性能. 图中插图 of 相同尺寸的阵列收缩前后组装的

柔性器件在相同扫速 10 mV/s 下的 CV 图, 可以看出收缩后的高密度阵列组装的器件的绝对电容量与

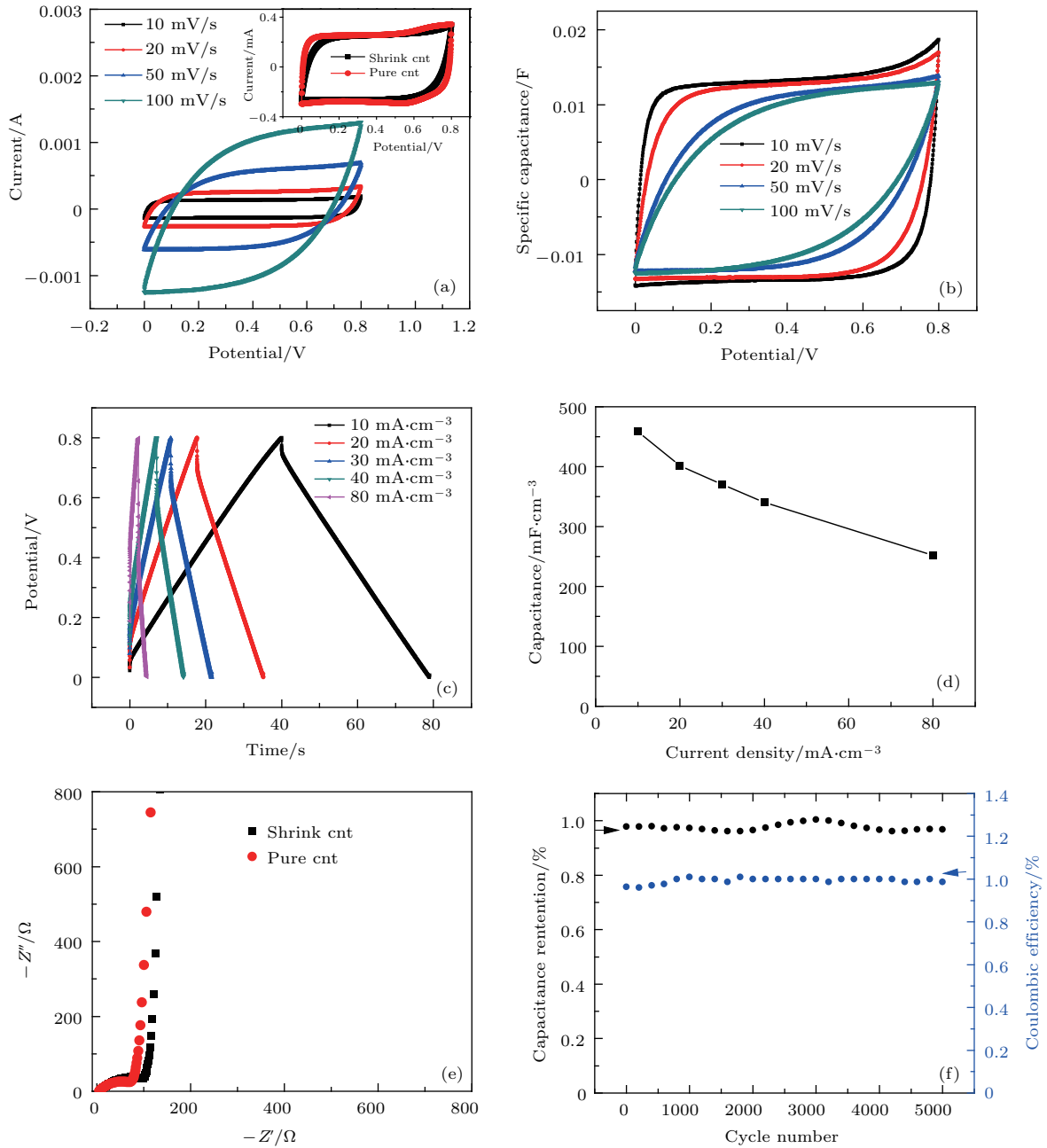


图3 CNT_S/PVA 柔性器件 (3 mm × 3 mm × 3 mm) 电化学性能测试 (a) 10—100 mV/s 不同扫速循环伏安扫描 (CV), 插图为相同尺寸的阵列收缩前后组装的柔性器件在相同扫速 10 mV/s 的 CV 图; (b) 不同扫速下的倍频效应图; (c) 10—80 mA·cm⁻³ 不同电流密度 GCD; (d) 比电容量随电流密度变化图; (e) 收缩前后阵列组装的器件在 0.01—100000 Hz 的 EIS; (f) 40 mA·cm⁻³ 电流密度下 5000 次循环充放电稳定性图

Fig. 3. Electrochemical measurements of flexible devices (3 mm × 3 mm × 3 mm): (a) Cyclic voltammograms (CV) of device over a scan rate range from 10 mV/s to 100 mV/s, picture inside is CV of device which consist of shrink CNTA and pure CNTA with same original size over same scan rate 10 mV/s; (b) rate-dependent CVs of device under the different scan rate; (c) galvanostatic charge-discharge (GCD) measurements of the hybrid device at different current densities; (d) volumetric capacitance of the hybrid device versus different current density; (e) Nyquist plots of the hybrid devices which consist of shrink CNTA and pure CNTA with same original size at a frequency range from 0.01 Hz to 100000 Hz; (f) cyclic stability (black symbols) and coulombic efficiency (blue symbols) of the hybrid device during 5000 charging-discharging cycles at 40 mA·cm⁻³.

收缩前大致相同, 没有发生明显的变化, 但器件总体积降低, 器件比电容量由 $57 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增加至 $467 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$. 图 3(b) 是对图 3(a) 不同扫速下的电容进行的归一化处理, 运用公式 $C_s = I/S$ [7], $C_s(\text{F})$ 是某一时刻的瞬时电容, $I(\text{A})$ 是其相对应的瞬时电流, $S(\text{V/s})$ 为扫速. 从图 3(b) 也可以得出组装的柔性器件具有较好的倍率效应的结论. 图 3(c) 为采用不同电流密度 (10, 20, 30, 40, $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-3}$) 对器件进行充放电的测试结果. 对称的倒三角形形状的充放电曲线体现出对称双电层电容器的特征. 在充放电过程中由于器件本身存在内阻会导致有 IR 降产生, 随电流密度的增加 IR 降也随之增大. 根据 (2) 式可以计算出在不同电流密度相应的电容值分别为 458, 401, 370, 340, $251 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$, 与之前的 CV 测量结果较符合. 图 3(d) 为电容随电流密度的变化图, 可见随着电流密度增加, 电容值随之下降, 当电流密度增大 8 倍时, 其电容量仍能保持在初始电容量的 55% 左右, 体现出较好的倍频效应. 图 3(e) 为采取交流阻抗谱的电化学方法对器件界面电阻性质进行研究的 EIS 图, 频率范围为 $0.01\text{--}100000 \text{ Hz}$, 从图中黑线可以看出, 高频区与实轴的截距即溶液电阻 (R_s) 为 6.8Ω , 高频区的半圆直径即电荷转移电阻 (R_{ct}) 为 91Ω (远低于用离子凝胶组装器件的电阻即 350Ω) [21], 低频区为一条靠近虚轴的斜直线, 体现出较好的电容性能. 从红线可以得出未收缩阵列组装的器件电荷转移电阻约为 63Ω , 对比收缩阵列组装的柔性器件其电荷转移电阻稍小, 其原因可能是 CNT_s 密度变大, 管与管之间的间隙变小, 管间疏水性能增加, 使得具有一定黏度的 $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液不能完全进入到间隙中, 导致电解质不能完全与电活性碳材料充分接触, 使得电荷转移电阻偏大, 这也说明收缩后碳管阵列的界面性质与未收缩的阵列具有很大差异. 未来工作中将重点研究如何有效降低界面电阻, 使得电解质凝胶能够充分接触到碳管阵列, 是进一步提升器件整体储能性质的关键. 图 3(f) 是用 $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的电流密度进行 5000 次循环充放电测试, 进行 5000 次循环充放电后电容量仍保持在 100% 左右, 相应的库仑效率也保持在 100% 左右, 体现出器件优异的循环稳定性.

电化学氧化 ACNT 以及性能测试结果如图 4 所示. 在原有组装完好器件的基础上, 采取

两电极体系原位电化学氧化对碳纳米管阵列外壁进行修饰从而达到提高器件电容量和降低器件内阻的目的. 选取 $0\text{--}1$, $0\text{--}1.2$, $0\text{--}1.4$, $0\text{--}1.6$, $0\text{--}1.8$, $0\text{--}2 \text{ V}$ 6 个电压范围循环扫描氧化, 扫速为 20 mV/s , 每个电压范围 10 次循环扫描. 对氧化完成后的样品进行电流密度为 $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的恒流充放电测试和频率范围 $0.01\text{--}100000 \text{ Hz}$ 的交流阻抗谱测试, 进而研究氧化对器件性能产生的影响. 从图 4(a) 中可以看出, 随着氧化过程的完成, 原本呈类矩形的双电层特性的曲线在 1.2 V 和 0.9 V 出现氧化还原峰, 且恒流充放电的放电时间也大大增加, 在 $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的电流密度下, 电容量由 $340 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增加至 $618 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$, 且呈倒三角形形状的充放电曲线发生变形如图 4(b) 所示, 这主要是因为原位电化学氧化使碳纳米管外壁出现了羧基基团, 进而产生了赝电容的效果. 如图 4(e) 所示, 氧化后的碳纳米管阵列的红外吸收光谱中出现了 $\text{C}=\text{O}$ (1652 cm^{-1}) 和 $\text{O}-\text{H}$ (3379 cm^{-1}) 的吸收峰, 进而提高了器件的电容量. 另外 IR 降大幅度降低, 由公式 $R_{\text{ESR}} = U_{\text{IR}}/I$ 可以得出等效串联电阻由 120Ω 降低至 30Ω . 相应交流阻抗谱的变化如图 4(c) 所示, 高频区的半圆直径缩小, 即电荷转移电阻 (R_{ct}) 由最初的 90.78Ω 减少至 10Ω , 如图 4(d) 所示, 且中频区向高频区移动, 低频区的斜直线向虚轴靠近, 体现出柔性器件的电容性能在逐渐提高和内阻在不断降低, 整体性能在逐渐增强. 图 4(f) 为描述器件功率密度与能量密度关系的 Ragone 曲线图, 根据 (3) 式和 (4) 式可以计算出器件可实现的最大能量密度为 $0.04075 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$, 对应的平均功率密度为 $3.7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$, 远远高于文献中报道的用碳管阵列及离子凝胶组装器件得到的能量密度 $1.6 \mu\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$ [21], 且优于文献中报道的基于多壁碳纳米管的 $\text{PVA}/\text{H}_3\text{SO}_4$ 介质的柔性器件的性能 ($0.008 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$) [22] 和基于单壁碳纳米管的 $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 介质的柔性器件的性能 ($0.01 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$) [23]. 经过电氧化处理后的器件能量密度可增加至 $0.07335 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$, 高于文献中报道的基于石墨烯的柔性固态器件的性能 ($0.06 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$) [24], 当功率密度增加 8 倍左右, 相应的能量密度仍能保持在 60% 左右, 体现出良好的电容性能.

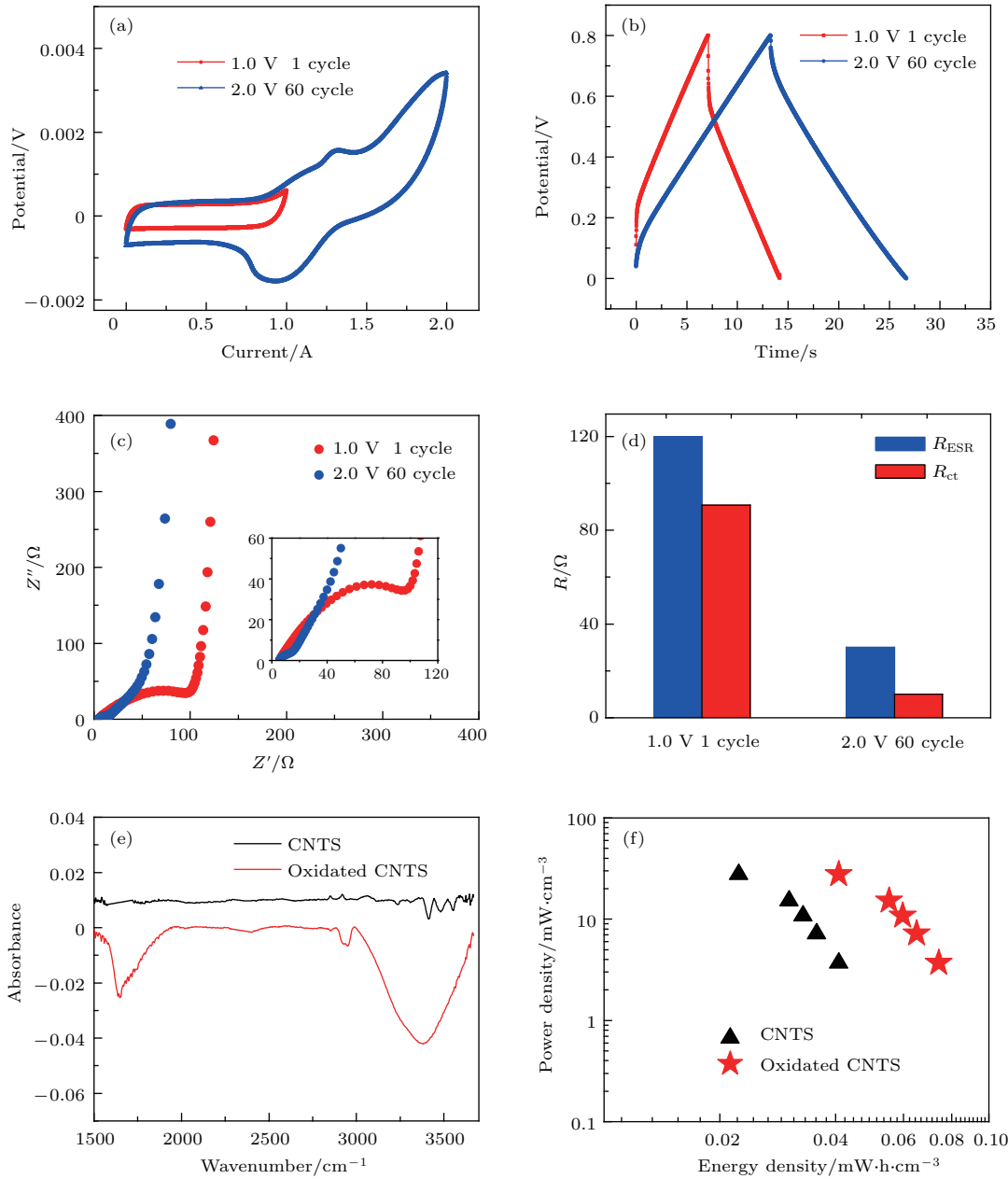


图4 两电极体系电化学氧化 ACNT (a) 1.0—2.0 V 相同扫速 20 mV/s 不同循环数扫描氧化; (b) 40 mA·cm⁻³ 电流密度下, 不同循环数氧化后相对应的 GCD 曲线; (c) 0.01—100000 Hz 频率范围内, 不同循环数氧化后对应的 EIS 曲线; (d) 等效串联电阻 R_{ESR} 与电荷转移电阻 R_{ct} 随氧化循环数的变化图; (e) 收缩阵列和氧化收缩阵列红外光谱图; (f) 收缩阵列和氧化收缩阵列 Ragone 图

Fig. 4. Electro-chemically oxidized ACNT in two-electrode system: (a) CV curves of CNTA based flexible devices at different cycle number, scan rate of $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) corresponding GCD curves after oxidation treatment (current density: $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-3}$); (c) equivalent series resistance (R_{ESR}) and charge transfer resistance (R_{ct}) varies with the oxidation cycle; (e) FT-IR spectra of CNTs and electrochemical oxidized CNTs; (f) Ragone plot of CNTs and electrochemical oxidized CNTs.

4 总 结

采用无水乙醇溶液对碳管阵列进行收缩处理来获取高密度的多壁碳纳米管阵列, 进而用 PVA/H₃PO₄ 凝胶对其进行包埋处理, 在保持阵列

优异导电性、规则多孔结构等优势的同时又能大幅度提高阵列的密度和机械强度. 将得到的碳管阵列凝胶柔性复合薄膜进一步组装成柔性固态超级电容器, 该复合器件比电容量最大可达 $458 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$, 可实现的最大能量密度为 $0.04075 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$, 对应的平均功率密度为 $3.7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$. 使用原位电

氧化对碳纳米管阵列外壁进行简单的电化学修饰处理后, 在相同电流密度 $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-3}$ 下电容量由 $340 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增加至 $618 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$, 能量密度可增加至 $0.07335 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$, 进一步增强了器件的电容性能. 该方法为未来研发可穿戴电子器件以及可植入医学器件提供了新思路.

参考文献

- [1] Holdren J P 2007 *Science* **315** 737
- [2] Arunachalam V S, Fleischer E L 2008 *MRS Bull.* **33** 261
- [3] Wang K, Zhang X, Li C, Sun X, Meng Q, Ma Y, Wei Z 2015 *Adv. Mater.* **27** 7451
- [4] Li Y, Xu J, Feng T, Yao Q, Xie J, Xia H 2017 *Adv. Functional Mater.* **27** 1606728
- [5] Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K, Lota K, Béguin F 2006 *J. Power Sources* **153** 413
- [6] Zhai T, Wan L, Sun S, Chen Q, Sun J, Xia Q, Xia H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604167
- [7] Lu X, Yu M, Wang G, Tong Y, Li Y 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2160
- [8] He Y, Chen W, Gao C, Zhou J, Li X, Xie E 2013 *Nanoscale* **5** 8799
- [9] Yang P, Mai W 2014 *Nano Energy* **8** 274
- [10] Liu L, Niu Z, Chen J 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 4340
- [11] Simon P, Gogotsi Y 2013 *Accounts of Chemical Research* **46** 1094
- [12] Fic K, Lota G, Meller M, Frackowiak E 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 5842
- [13] Lin Z, Zeng Z, Gui X, Tang Z, Zou M, Cao A 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600554
- [14] Jiang H, Lee P S, Li C 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 41
- [15] Zhang H, Cao G, Yang Y 2009 *Energy Environ. Sci.* **2** 932
- [16] Talapatra S, Kar S, Pal S K, Vajtai R, Ci L, Victor P, Shaijumon M M, Kaur S, Nalamasu O, Ajayan P M 2006 *Nature Nanotechnol.* **1** 112
- [17] Pushparaj V L, Shaijumon M M, Kumar A, Murugesan S, Ci L, Vajtai R, Linhardt R J, Nalamasu O, Ajayan P M 2007 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **104** 13574
- [18] Futaba D N, Hata K, Yamada T, Hiraoka T, Hayamizu Y, Kakudate Y, Tanaike O, Hatori H, Yumura M, Iijima S 2006 *Nat. Mater.* **5** 987
- [19] Hata K, Futaba D N, Mizuno K, Namai T, Yumura M, Iijima S 2004 *Science* **306** 1362
- [20] Liu Z, Liao G, Li S, Pan Y, Wang X, Weng Y, Zhang X, Yang Z 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 13321
- [21] Hsia B, Marschewski J, Wang S, In J B, Carraro C, Poulikakos D, Grigoropoulos C P, Maboudian R 2014 *Nanotechnology* **25** 055401
- [22] Kang Y J, Chung H, Han C H, Kim W 2012 *Nanotechnology* **23** 065401
- [23] Kaempgen M, Chan C K, Ma J, Cui Y and Gruner G 2009 *Nano Lett.* **9** 1872
- [24] El-Kady M F, Strong V, Dubin S, Kaner R B 2012 *Science* **335** 1326

Flexible solid-state supercapacitors based on shrunk high-density aligned carbon nanotube arrays*

Zhu Qi Yuan Xie-Tao Zhu Yi-Hao Zhang Xiao-Hua Yang Zhao-Hui†

(Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research, Soochow University, Suzhou 215006, China)

(Received 17 August 2017; revised manuscript received 20 October 2017)

Abstract

Nowadays flexible solid-state supercapacitors (FSCs) have received more and more attention than conventional capacitors due to the good operability and flexible fabrication process as well as high specific/volumetric energy density. In general, carbon based materials including amorphous carbon, carbon nanotube, grapheme, etc. can be used to fabricate electrolytic double-layer capacitance (EDLC)-type FSCs due to its extraordinary cyclic stability at high current density. Aligned carbon nanotube (ACNT) arrays are one of the ideal electrode candidates for energy storage due to their good capacity, highly efficient charge transfer rate, excellent rate performance and long cycle life compared with those of other carbon-based materials carbon nanotubes. However, the low density and the weak interaction between the carbon tubes cause the CNT arrays to tend to easily collapse during processing and transferring. Thus pure carbon nanotube arrays are unable to be directly used to assemble flexible electronic devices. In this paper, we use ethyl alcohol to shrink the CNT array to increase the density and mechanical strength. At the same time we embed the conductive polyvinyl alcohol (PVA) gel into the carbon nanotube array to fabricate a flexible solid supercapacitor. Hydrogel-based solid electrolytes have been long considered to be used to prepare FSCs, because this method possesses obvious advantages including low cost, good environmental compatibility and simple manufacturing process. The ACNT/PVA complex can maintain good mechanical stability and flexibility during its folding and bending, and can also keep the high orientation of carbon nanotubes. The maximum capacitance of the hybrid flexible device can reach $458 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$ at a current density of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-3}$, which is much higher than the capacitance reported in the literature. After 5000 charging-discharging cycles, a capacity still keeps nearly 100%. The maximum energy density of CNTs/gel composite device can reach $0.04 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$ with an average power density of $3.7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$. The capacitance can be further increased to $618 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$ by a simple in-situ electrochemical oxidation treatment. The energy density can be further increased to $0.07 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$ by the electro-oxidation treatment. The electrochemical performance of the device is far superior to that of EDLC-typed FSC reported in the literature. Additionally the equivalent series resistance (R_{ESR}) of the devices decreases from 120Ω to 30Ω and also the charge transfer resistance declines from 90Ω to 10Ω . This is mainly due to the effect of pseudo capacitance and electro-wetting effect caused by electro-oxidation. This easy-to-assemble hybrid devices thus potentially pave the way for manufacturing wearable devices and implantable medical devices.

Keywords: high density carbon nanotube array, aqueous hydrogel, all-solid-state, super-capacitor

PACS: 82.47.Uv, 36.40.-c

DOI: 10.7498/aps.67.20171855

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21204059), the Specially-Appointed Professor Plan in Jiangsu Province, China, and the State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, China (Grant No. M2-201501).

† Corresponding author. E-mail: yangzhaohui@suda.edu.cn