

基于中性水凝胶/取向碳纳米管阵列高电压柔性固态超级电容器

巫梦丹 周胜林 叶安娜 王敏 张晓华 杨朝晖

High-voltage flexible solid state supercapacitor based on neutral hydrogel/carbon nanotube arrays

Wu Meng-Dan Zhou Sheng-Lin Ye An-Na Wang Min Zhang Xiao-Hua Yang Zhao-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 108201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182288

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182288>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于收缩高密度碳纳米管阵列的柔性固态超级电容器

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

物理学报. 2018, 67(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171855>

碳纳米管阵列水渗透性质的研究

Water permeability in carbon nanotube arrays

物理学报. 2015, 64(23): 230201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.230201>

基于镍泡沫支撑的Co₃O₄纳米多孔结构的高性能超级电容器电极

Co₃O₄ mesoporous nanostructure supported by Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes

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

碳纳米管中水孤立子扩散现象的模拟研究

Simulation studies on the diffusion of water solitons in carbon nanotube

物理学报. 2016, 65(14): 140202 <https://doi.org/10.7498/aps.65.140202>

基于稳态电热拉曼技术的碳纳米管纤维导热系数测量及传热研究

Thermal characterization of carbon nanotube fibers based on steady-state electro-Raman-thermal technique

物理学报. 2015, 64(12): 126501 <https://doi.org/10.7498/aps.64.126501>

碳纳米管薄膜场蒸发效应

Field evaporation behaviour for carbon nanotube thin-film

物理学报. 2016, 65(9): 097901 <https://doi.org/10.7498/aps.65.097901>

基于中性水凝胶/取向碳纳米管阵列 高电压柔性固态超级电容器*

巫梦丹 周胜林 叶安娜 王敏 张晓华[†] 杨朝晖[‡]

(苏州大学物理科学与技术学院软凝聚态物理及交叉研究中心, 江苏省薄膜重点实验室, 苏州 215006)

(2018年12月27日收到; 2019年3月11日收到修改稿)

随着科技发展和时代进步, 发展质轻便携、安全环保的高性能储能器件变得日趋重要, 对柔性固态超级电容器的研究也应运而生. 柔性电极材料及电解质的选用是设计柔性固态超级电容器的关键因素, 近年来一直是研究的热点. 考虑到环境污染及实际需求问题, 本文采用中性凝胶电解质对具有高比表面积、良好导电性及取向性的碳纳米管阵列进行包埋处理, 所形成的柔性复合薄膜作为电极材料, 设计制备三明治结构的柔性超级电容器. 通过改变凝胶电解质中所加入的无机盐电解质种类, 调控器件的电化学储能性质. 最终在聚乙烯醇 PVA-NaCl 作为凝胶电解质时, 整个器件比容量最高达 $104.5 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$, 远高于有机离子凝胶与碳管阵列形成的复合器件以及无规分布的碳纳米管与水凝胶形成的复合器件, 同时获得了 $0.034 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的最大能量密度, 并且具有良好的倍率性能、循环稳定性及抑制自放电的效果, 并在高电压 1.6 V 下依然保持良好的化学稳定性. 这种中性凝胶/碳管阵列复合超级电容器不仅满足了绿色安全、柔性便携的要求, 未来在医学可植入器件等领域也具有很好的应用前景.

关键词: 中性水凝胶, 取向碳纳米管阵列, 固态, 超级电容器**PACS:** 82.47.Uv, 61.48.De**DOI:** 10.7498/aps.68.20182288

1 引言

目前, 能源供应仍然主要依靠化石燃料的燃烧, 为了应对随之而来的环境污染和能源短缺等问题, 现代社会迫切需要开发新型可持续、可再生的清洁能源, 因此对太阳能、风能等新能源的开发日益兴起^[1-4]. 储能作为整个能源使用过程中的重要组成部分, 与能源的产生、传输和使用紧密相连. 在这些能源转换与存储装置中主要包括各类离子电池、燃料电池和电化学超级电容器. 与电池相比, 超级电容器具有高功率密度、快速充放电和长寿命等优点, 在电动汽车、光伏电池系统、存储器设备

中的应用越来越广泛^[5,6]. 以锂离子电池为例, 虽然容量很高, 但它们的充放电速率普遍较慢, 而且这类装置的广泛使用可能会带来因泄漏问题导致的环境污染, 与之对应的超级电容器则具有大电流快速充放电的显著特点, 可以有效解决电池倍率性能和使用寿命等问题^[7,8]. 随着柔性电子产品在日常生活中的普及, 对高性能柔性储能器件的需求也日益迫切^[9]. 时代发展对储能器件的要求不再仅仅是安全绿色环保, 还须兼具便携可穿戴、可扭曲及可变形等特点^[10]. 相比由有毒、易燃液体电解质组成的传统超级电容器, 柔性固态超级电容器更是因其高柔性、高稳定性及良好的生物相容性而受到广泛关注, 并为柔性电子显示屏、分布式传感器、医学

* 江苏省自然科学基金 (批准号: BK20181430)、江苏省优势学科和江苏省特聘教授计划 (批准号: SR 10800312, SR 10800215) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhangxiaohua@suda.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: yangzhaohui@suda.edu.cn

植入微电子器件等领域带来了新的设计机遇^[11-13]. 与传统电容器类似, 柔性固态超级电容器通常由电极、固态电解质和隔膜组成. 电极材料的选用是设计柔性固态超级电容器的关键要素, 碳基材料由于具有高比表面积、轻质、导电性好、生物相容性好、孔径分布可控等特点, 被广泛应用于超级电容器、电池等储能设备^[9,14,15]. 固态电解质是制备柔性固态超级电容器的另一个要素, 相比水系电解质具有操作简便、适用范围广及无需封装等优点, 同时相对于有机溶剂还具有安全、低成本及环境友好等优点^[16]. 固态电解质中最常用的是凝胶电解质混合体系, 通常由聚合物骨架作为主体, 有机溶剂或水溶液作为溶剂, 以及电解质组成^[13]. 通过将电解质(酸、碱或盐形成导电离子)溶液与聚合物基体(如聚乙烯醇(PVA))混合然后凝胶化制备不同种类的凝胶电解质^[17]. 相比于无规缠结分布的商业碳纳米管粉末(commercial short carbon nanotubes, CCNT), 使用具有取向排列结构的碳纳米管阵列(carbon nanotube array, CNTA)作为电极材料具有最短的离子传输路径、更低的离子扩散电阻以及更加优异的电化学性能, 其次规整的孔隙结构可以有效地控制充放电过程中所带来的体积变化, 使得超级电容器的可循环寿命得到显著改善^[1,18]. 但是碳纳米管阵列作为电极材料在组装过程中常因其较差的机械性能而发生破损倒塌, 从而破坏其规整取向, 本文采用中性水凝胶对取向碳管阵列进行浸润包埋, 在保持阵列本身优势的前提下提高其机械强度, 形成具有柔性的CNTA@PVA复合膜. 之前我们曾报道过采用强酸性凝胶作为电解质的基于碳管阵列的柔性超级电容器, 但其存在几大缺点: 1) 强酸性电解质可能存在泄漏等安全问题; 2) 一些具有高比电容的金属氧化物会溶解于酸性电解质中, 从而导致器件循环稳定性下降; 3) 酸性电解质腐蚀集流体, 导致器件结构崩塌, 性能衰减. 基于以上不足之处, 本文采用中性凝胶来组装柔性超级电容器, 主要原因有: 首先, 这种中性水凝胶可以起到隔膜作用, 实现聚合物基体内离子的快速迁移, 从而获得更高的功率密度, 此外文献中^[19]已有报道使用凝胶电解质的器件在不牺牲比电容量的前提下, 其循环性能远优于使用水系电解质; 其次, 水系凝胶相比于有机离子液体凝胶具有无毒、制备方便、价格便宜等优点; 最重要的是, 中性环境可以有效避免一些具有赝电容特性的物质如VO_x, ZnO, MnO₂等在电解质中的化学分解, 为进一步

增大电容、提高能量及功率密度创造条件^[20-23]. 基于以上原因, 我们尝试在中性PVA凝胶中加入不同的电解质盐, 包括CH₃COONa, LiCl和NaCl三种中性无机盐, 并对组装成超级电容器后器件性能进行了相关测试及比较.

2 实验

2.1 PVA-CH₃COONa 凝胶电解质的制备

将3 g PVA粉末在90 °C加热条件下溶于15 mL去离子水中, 充分搅拌直至PVA粉末完全溶解, 形成清澈透明的溶液. 待溶液冷却后, 逐滴加入10 mL 2 mol/L CH₃COONa溶液, 搅拌2 h使其均匀混合, 然后将混合溶液取下静置一段时间, 形成透明而黏稠的凝胶前驱体溶液, 待用. PVA-LiCl和PVA-NaCl凝胶电解质依据同样的方法制备得到.

2.2 PVA-CH₃COONa 凝胶电解质包埋取向碳纳米管阵列复合电极的制备

首先, 通过传统的化学气相沉积法(CVD)生长制备取向碳纳米管阵列, 通过控制反应的温度、生长时间及气体比例来调节碳纳米管阵列高度. 选用碳布作为柔性电极的集流体, 将裁剪好的碳布依次放入丙酮、乙醇中清洗15 min, 去除碳布上的杂质并提高其亲水性, 再放入30 mL去离子水中清洗并超声15 min后取出干燥. 将碳纳米管阵列放入已经配置好的PVA-CH₃COONa凝胶中, 待硅片基底脱离后, 充分浸润30 min并进行抽真空辅助, 让混合凝胶溶液充分扩散浸润到碳管间隙之间, 取出干燥后形成具有柔性的凝胶包埋阵列复合膜. 用配置好的凝胶将复合膜粘接在导电碳布上, 密封静置一段时间待其粘接牢固后, 复合电极制备完成. 制备PVA-LiCl和PVA-NaCl凝胶电解质包埋复合电极的过程与此相同.

2.3 两电极体系下器件电化学性能测试

将已经制备完成的两个复合电极表面均匀涂覆一层混合凝胶电解质, 组装成对称的“三明治”式超级电容器. 中间隔层的混合凝胶同时起着隔层和导电电解质的作用. 器件组装完成后, 静置一段时间, 待凝胶固化后, 即制备出具有一定柔性的超级电容器器件, 组装得到的器件尺寸长×宽×高约为0.85 cm×0.85 cm×0.27 cm. 电化学测试均

在两电极体系下进行, 采用线性扫描循环伏安法 (cyclic voltammograms, CV)、恒流限压快速循环充放电 (galvanostatic charge-discharge, GCD) 及电化学交流阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 进行基本的电化学性能研究. 器件的体积比电容 $C_v(\text{mF}\cdot\text{cm}^{-3})$ 、能量密度 $E_v(\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3})$ 和功率密度 $P_v(\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3})$ 由以下公式计算得出:

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

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

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

$$P_v = \frac{E}{\Delta t}. \quad (4)$$

上述公式中 $V(\text{cm}^3)$ 为器件总体积; $\Delta U(\text{V})$ 为测试过程中的电压窗口; S 为 CV 曲线的积分面积; $v(\text{mV/s})$ 为 CV 曲线的扫速; $\Delta t(\text{s})$ 为放电时间.

3 结果与讨论

控制 CVD 实验条件, 本实验均选择 $400\text{--}500\ \mu\text{m}$ 高度的阵列作为研究对象. 图 1(a) 为取向碳纳米管阵列的扫描电镜 (SEM) 图, 图 1(b) 为凝胶包埋后碳管阵列微观形态图. 从图中可以看出, 包埋后凝胶均匀地包覆在碳管外壁, 并且阵列整体依然保持较好的取向性.

柔性固态超级电容器的组装过程如图 2 所示. 实验采用两电极体系测试, 工作电极与器件正极相

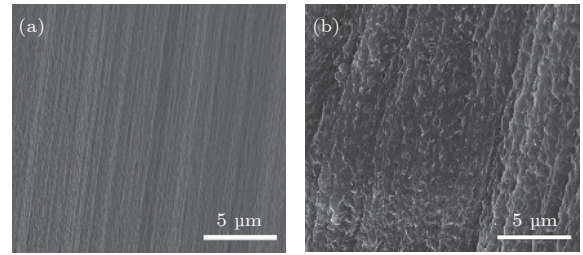


图 1 (a) 垂直取向碳纳米管阵列 SEM 图; (b) 水凝胶包埋后碳管阵列图

Fig. 1. (a) Scanning electron microscope (SEM) image of CNTA; (b) SEM image of CNTA after hydrogel embedding.

连, 参比电极和辅助电极与负极相连. 图 3 为采用 PVA- CH_3COONa 中性水凝胶作为电解质组装得到的柔性固态超级电容器的电化学性能测试. 图 3(a) 为柔性器件在不同扫速下的循环伏安扫描图, 由于电活性物质为碳材料, 测试电位窗口选择 $0\text{--}0.8\ \text{V}$, 曲线整体上为较规整的类矩形, 并且在 $200\ \text{mV/s}$ 高扫速下, 矩形规整度依旧很高, 表明器件良好的双电层储能特性. 同时根据 (1) 式计算得出在 $10\ \text{mV/s}$ 扫速下整个器件比电容为 $94.4\ \text{mF}\cdot\text{cm}^{-3}$, 随着扫速增加, 器件比电容量下降, 当扫速增大 20 倍后, 比电容为 $77.0\ \text{mF}\cdot\text{cm}^{-3}$, 相比初始的电容量仅下降 18.4%, 表明柔性器件具有较好的倍率性能. 图 3(b) 则是对图 3(a) 的纵坐标电流值通过公式 $C_s = I_s/v$ ($I_s(\text{A})$ 为瞬时电流, $v(\text{V/s})$ 为扫速, $C_s(\text{F})$ 为瞬时电容) 进行归一化处理后的示意图, 表明不同扫速下器件的瞬时电容 C_s 随电压 U 的循环扫描图, 从此图可以更直观地观察到电容值随着扫速增大并未发生明显地衰减. 图 3(c) 则是不同恒定电流密度下器件的充放电曲线图, 曲线均为对称的三角形形状, 表明器件良好的双电层电化学储能行为. 由于器件存在内阻, 故在各不同电流密度放电瞬间均

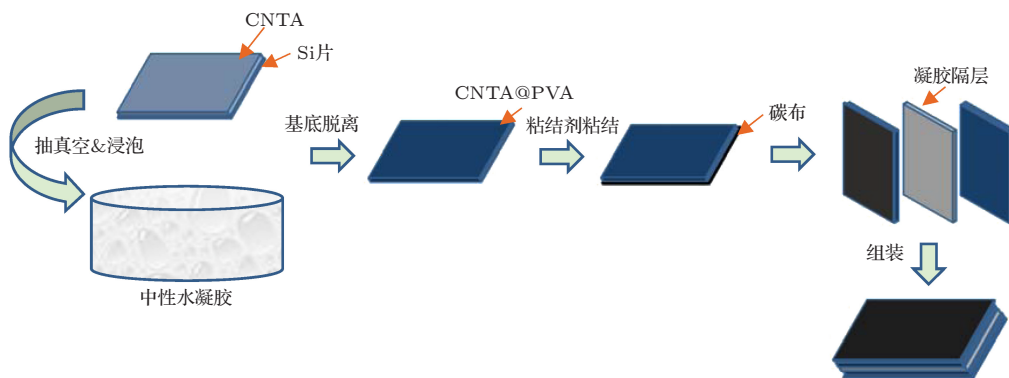


图 2 中性水凝胶复合碳纳米管阵列柔性固态超级电容器的制备流程图

Fig. 2. Schematic of the fabrication of neutral hydrogel/CNTA composite flexible solid state supercapacitor.

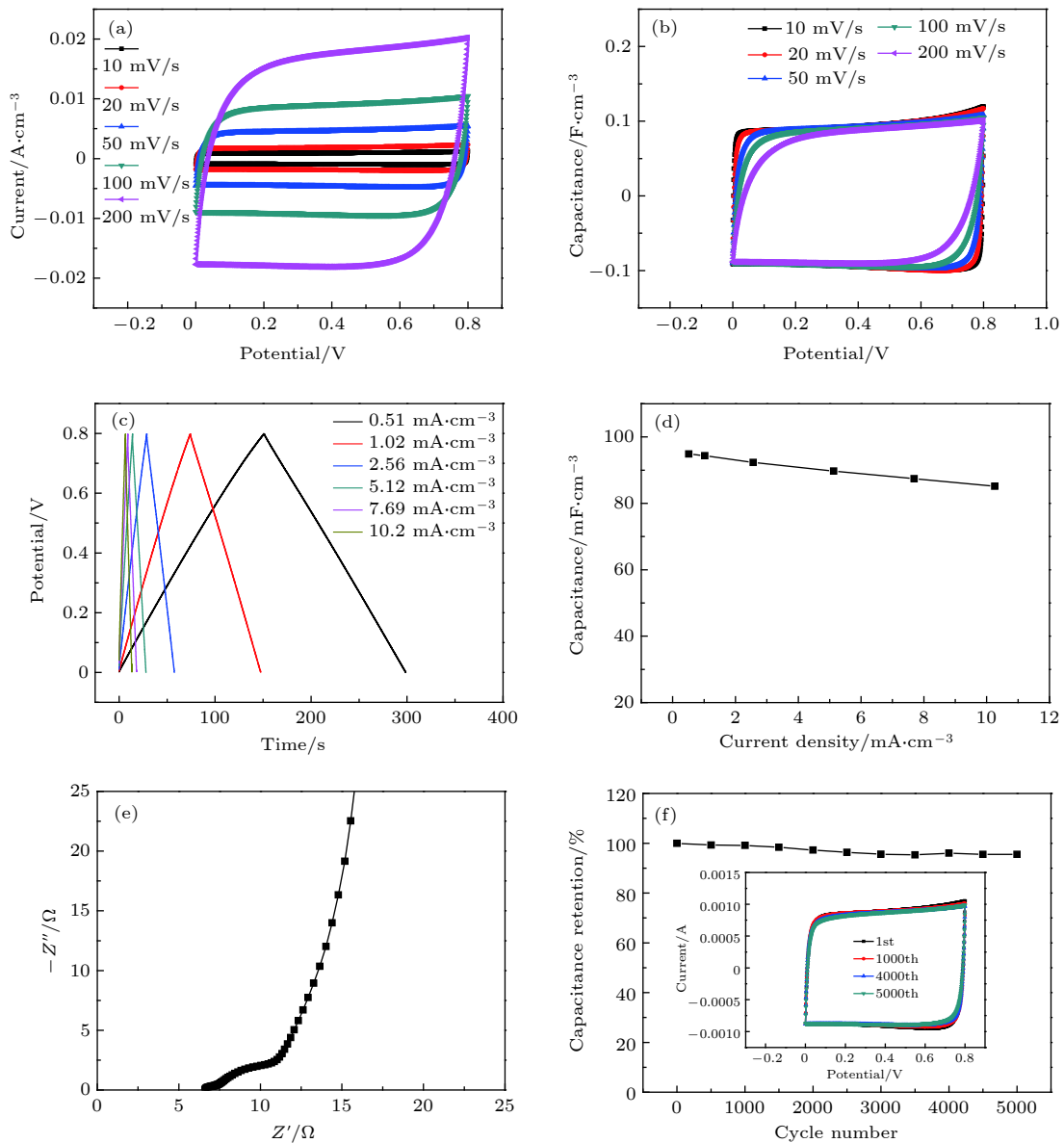


图 3 PVA-CH₃COONa/CNTA 复合器件的电化学性能测试 (a) 10—200 mV/s 扫速下循环伏安曲线 (CV); (b) 不同扫速下的瞬时电容图; (c) 0.51—10.2 mA·cm⁻³ 不同电流密度下的恒流充放电曲线 (GCD); (d) 比电容随电流密度变化图; (e) 0.01—100k Hz 频率下器件 EIS; (f) 5000 次循环充放电下器件稳定图

Fig. 3. Electrochemical performance test of PVA-CH₃COONa/CNTA composite device: (a) CV curves at different scan rates ranging from 10 to 200 mV/s; (b) instantaneous capacitance diagram at different scan rates; (c) galvanostatic charge-discharge (GCD) curves at different current densities (0.51–10.2 mA·cm⁻³); (d) evolution of specific capacitance versus current density; (e) Nyquist plot of the device at a frequency range from 0.01 to 100k Hz; (f) cyclic stability of the device during 5000 charging-discharging cycles.

可观测到不同程度的 IR 降, 并且可以看出其随着电流密度增大而增大. 与循环伏安曲线同理, 随着电流密度的增加, 器件比容量下降, 通过 (2) 式可以计算得出图 3(d) 比电容随电流密度的变化图, 在 $0.51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-3}$ 最小测试电流密度下, 整个器件比电容为 $94.9 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($25.6 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$), 当电流密度增大 20 倍至 $10.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时, 容量依然可以维持在初始电容值的 90%, 表明了优异的倍率性能.

通过交流阻抗谱测试, 我们对器件的内阻进行了深入的研究, 图 3(e) 为 0.01—100k Hz 频率范围内器件的 EIS 谱图, 曲线由一个高频区的半圆和一条低频区的直线组合得到. 高频区半圆与实轴的截距为溶液电阻 R_s , 半圆的直径为电荷转移电阻 R_{ct} , 低频区直线斜率表示离子扩散电阻 Z_w , 直线愈趋于平行虚轴, 表明器件愈接近理想的电容性能 [24]. 从图中可以读出 R_s 约为 6.7Ω , R_{ct} 约为 7.5Ω , 这

些数据远低于采用离子凝胶 (约 $350\ \Omega$ 和 $30.5\ \Omega$) 作为电解质的器件内阻 [25,26]. 低频区直线靠近虚轴, 表明离子扩散传质较快, 凝胶电解质可以充分浸润碳管阵列, 进入碳管间隙, 电解质与碳管阵列可以充分接触, 缩短离子扩散路径. 在实际应用中, 通常都需要考虑器件使用寿命, 因此循环稳定性同样也是超级电容器性能的一个重要衡量参数. 图 3(f) 为在 $7.7\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的大电流密度下器件充放电循环稳定性的测试结果, 由于双电层电容是基于高比表面积碳材料和电解液界面电荷分离所产生的电容, 不涉及氧化还原反应, 因此器件在经过 5000 次循环后, 比容量依然保持在 96% 左右, 相较于采用中性溶液作为电解液, 循环稳定性得到明显的提高. 图中插图不同循环圈数后器件 CV 曲线图, 经过 5000 次充放电后曲线依然具有良好的重现性. 同时我们对图 4(a) 柔性器件进行图 4(b) 所示的弯曲折叠实验, 在经过 80 次弯曲折叠后, 器件仍可回复至初始的形态, 如图 4(c) 所示. 弯曲折叠前后分别进行了循环伏安扫描测试, CV 曲线对比结果如图 4(d), 反复的弯曲折叠并没有影响器件性能, 曲线几乎完全重合, 即器件内部结构没有发生

明显损坏, 以上弯曲折叠实验证实器件整体具有良好的柔性及机械稳定性.

通过改变 PVA 中所加的电解质盐, 我们制备出了不同的中性水凝胶, 并分别制备柔性器件, 依次对其电化学性能进行测试. 图 5 为选用不同凝胶电解质后器件的电化学性能对比图. 图 5(a) 为在 $50\ \text{mV/s}$ 扫速下 CV 曲线对比图, 测试电位窗口均为 $0\text{--}0.8\ \text{V}$, 曲线整体均呈规整的类矩形形状, 然而, 采用 PVA-NaCl 作为电解质的柔性器件的 CV 曲线相较其他两种凝胶电解质兼具更好的曲线规整度和更大的闭合曲线积分面积, 其比电容最大达到 $104.5\ \text{mF}\cdot\text{cm}^{-3}$, 整体上电化学双电层性能更加优异. 图 5(b) 是在 $5.1\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的电流密度下, 各器件进行充放电的测试结果对比图, 曲线均为对称的三角形, 表明器件均具有较好的双电容特性. 因为器件本身的内阻, 三条曲线在放电瞬间都有 IR 降发生, 但是相较之下 PVA-NaCl 作为电解质的器件 IR 降最小, 并且在相同的电流密度下放电时间最长, 这表明此器件可以存储更多的电荷, 具有较高的比电容和较小的内阻. 并且在电流密度从 $1.28\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增大 8 倍至 $10.2\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-3}$, 器件

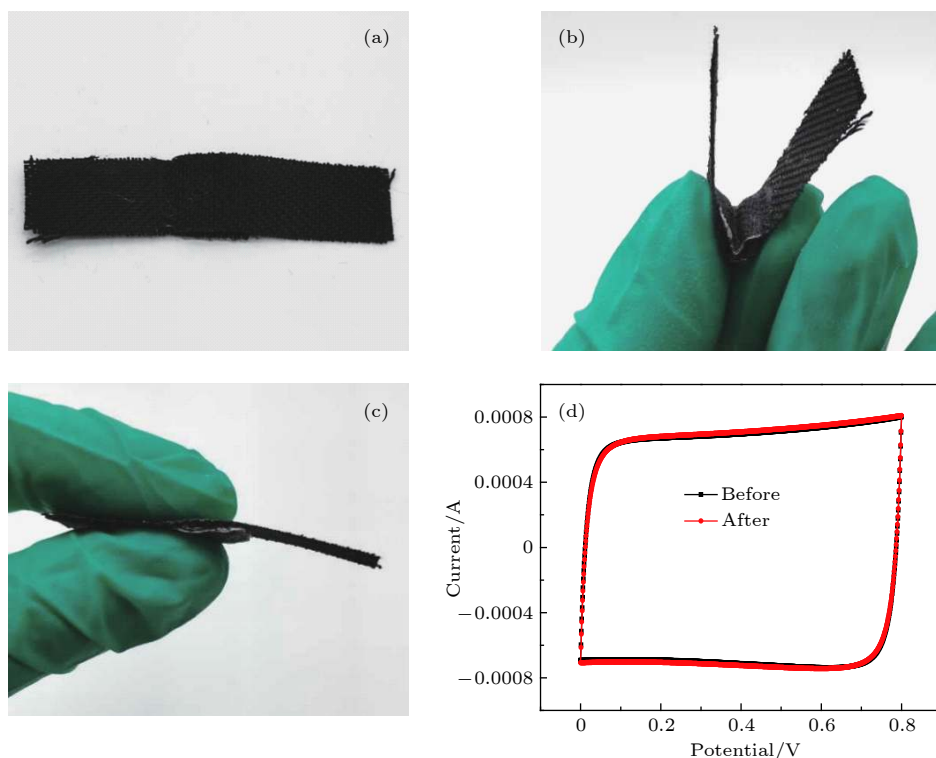


图 4 (a) 柔性器件图; (b) 和 (c) 为弯曲前后器件图; (d) 弯曲 80 次前后器件 CV 曲线对比图

Fig. 4. (a)–(c) The original flexible device, bend and recovery processes, respectively; (d) CV curves comparison of the flexible device before and after being bent over 80 times at $50\ \text{mV/s}$ scan rate.

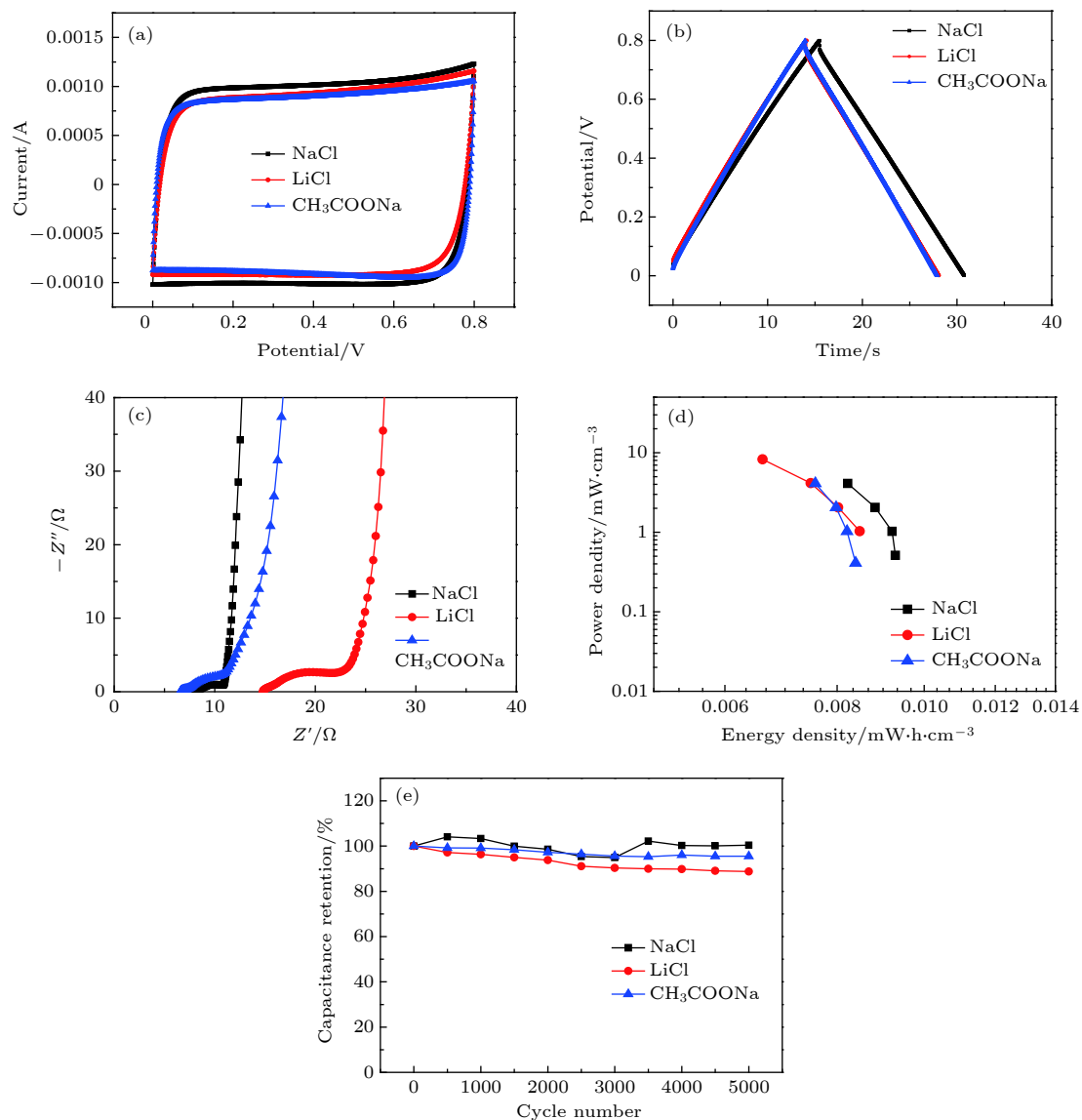


图 5 (a) 50 mV/s 扫速下 CV 对比图; (b) 5.1 mA·cm⁻³ 电流密度下 GCD 对比图; (c) EIS 对比图; (d) 能量-功率密度对比图; (e) 5000 次循环稳定性对比图

Fig. 5. Comparison of electrochemical properties of different neutral gel/CNTA composite devices: (a) CV comparison diagram at 50 mV/s scan rate; (b) GCD comparison diagram at 5.1 mA·cm⁻³ current density; (c) EIS Nyquist plots obtained from the electrochemical impedance test for different samples; (d) Ragone plots of the different samples; (e) the cyclic performances of the different samples for 5000 cycles.

的电容保持在 89% 以上, 体现出优异的倍率性能. 此外, 通过图 5(c) 的交流阻抗谱对比图可以看出, 在不同的凝胶电解质下, 曲线形状并未发生明显变化. 采用 PVA-LiCl 中性水凝胶作为电解质时, 器件溶液电阻增大, 这可能是因为 Li⁺吸水性和非手套箱测试条件, 导致碳纳米管阵列复合膜与集流体碳布接触不好; 同样地, PVA-CH₃COONa 作为电解质时, 由于 CH₃COO 体积较大, 不能较快地在多孔碳材料体相中插入和脱出, 导致电荷转移电阻明显增大, 同时高频区半圆并不明显, 且低频区直

线部分相较其他两组与虚轴趋近度并不好. 综合比较之下, PVA-NaCl 电解质使器件的各电阻均较小 ($R_s = 8.0 \Omega$, $R_{ct} = 2.9 \Omega$). 此外, 通过 (3) 和 (4) 式计算出各器件的能量密度和功率密度并绘制得到图 5(d) 的 Ragone 曲线图, 同样地, 基于 PVA-NaCl 电解质的柔性器件性能最佳, 在平均功率密度 0.51 mW·cm⁻³ 可实现 0.0093 mW·h·cm⁻³ 的最大能量密度, 使用 PVA-CH₃COONa 作为电解质的器件性能最差, 可达到的最大能量密度为 0.0084 mW·h·cm⁻³ (2.27 μW·h·cm⁻²), 对应的平均

功率密度为 $0.41 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$, 但相比于文献中离子凝胶复合碳管阵列得到的器件 ($0.5 \mu\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[25] 和基于 PVA- H_2SO_4 凝胶多壁碳纳米管的柔性器件 ($0.008 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[26], 性能方面依然具有明显的优越性. 图 5(e) 为三个器件的循环稳定示意图, 使用 PVA-NaCl 作为电解质的器件稳定性最佳, 经过 5000 次循环后电容仍保持在 100% 左右, 使用 PVA- CH_3COONa 作为电解质的稳定性次之, PVA-LiCl 的稳定性最差. 综上几方面电化学性能比较后, PVA-NaCl 凝胶包埋的柔性器件性能最佳.

图 6 为分别采用碳纳米管阵列 (CNTA) 和无规商业碳管粉末 (CCNT) 作为电极材料的柔性器件性能对比图, 复合器件表面积长 \times 宽均为 $0.85 \text{ cm} \times 0.85 \text{ cm}$. 由图 6(a) 中在 50 mV/s 扫速下 CV 对比图可以看出基于碳管阵列的器件的曲线面积远大于采用无规商业碳管粉末作为电极材料的器件, 表明 PVA-NaCl/CNTA 复合器件可以存储更多电量. 这一结论进一步也由图 6(b) GCD 曲线对比图得到验证, 在 $0.69 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 同一电流下, PVA-

NaCl/CNTA 复合器件放电时间大约是 PVA-NaCl/CCNT 复合器件的 16 倍, 且基于无规商业碳管粉末的复合器件充放电曲线发生弯曲而不再是规整三角形. 图 6(c) 可以清楚地表明 PVA-NaCl/CNTA 复合器件在电流密度 $0.34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、面积比容量为 $28.2 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、电流密度增大 8 倍至 $2.76 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 比容量保持率高达 90%, 相较于 PVA-NaCl/CCNT 复合器件在比容量 ($2.4 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和倍率性能 (容量保持率约为 55%) 具有明显优越性. 图 6(d) EIS 谱图也进一步证明基于碳管阵列的器件在内阻上的优势, 其接触电阻小于 PVA-NaCl/CCNT 复合器件 (10Ω), 高频区半圆明显且低频区直线与虚轴趋近度更好. 以上对比表明 CNTA 相较于 CCNT 具有更高的比容量、倍率性能和更小的内阻, 更适合作为柔性器件的电极材料. 由于水的电解和电极材料的氧化, 水凝胶复合柔性固态超级电容器的工作窗口 ($< 1 \text{ V}$) 和能量密度受到限制^[27,28], 于是我们对 PVA-NaCl/CNTA 柔性器件进行了高电压下的循环扫描得到图 7(a),

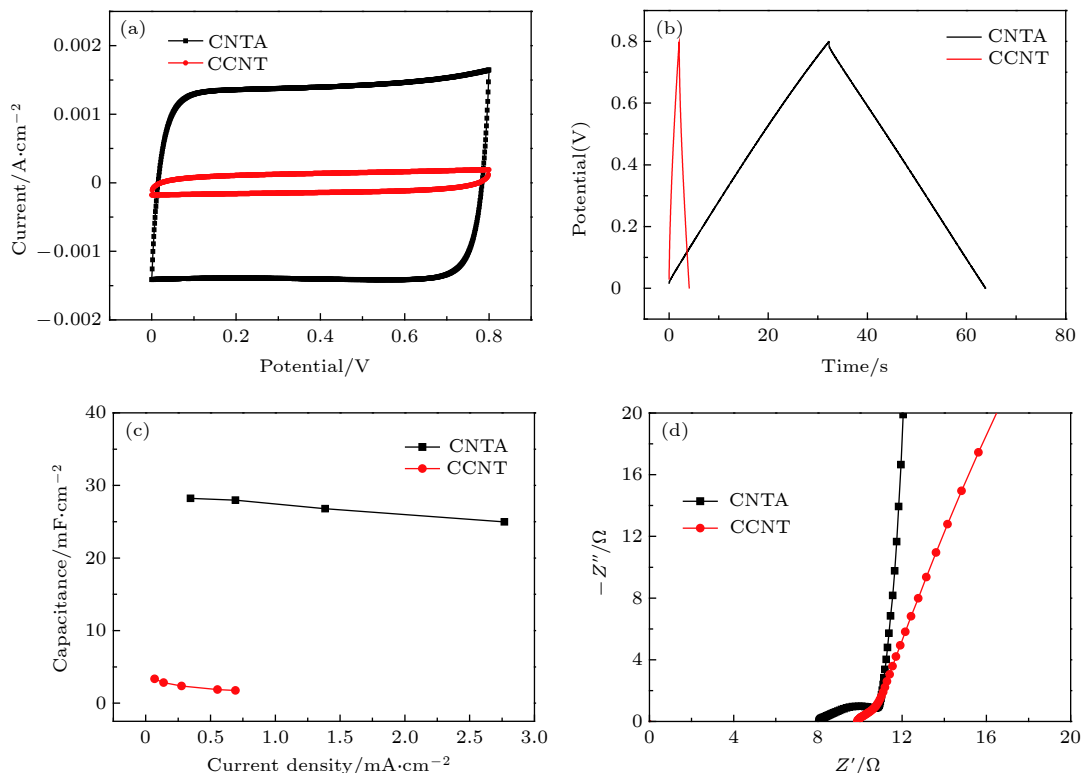


图 6 PVA-NaCl/CNTA 和 PVA-NaCl/CCNT 复合器件的电化学性能测试对比 (a) 50 mV/s 扫速下 CV 对比图; (b) $0.69 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下 GCD 对比图; (c) 比电容随电流密度变化图; (d) 高频下 EIS 对比图

Fig. 6. Comparison of electrochemical properties of PVA-NaCl/CNTA and PVA-NaCl/CCNT composite devices: (a) CV comparison diagram at 50 mV/s scan rate; (b) GCD comparison diagram at $0.69 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current density; (c) diagram of specific capacitance changing with current density; (d) EIS comparison diagram at high frequency.

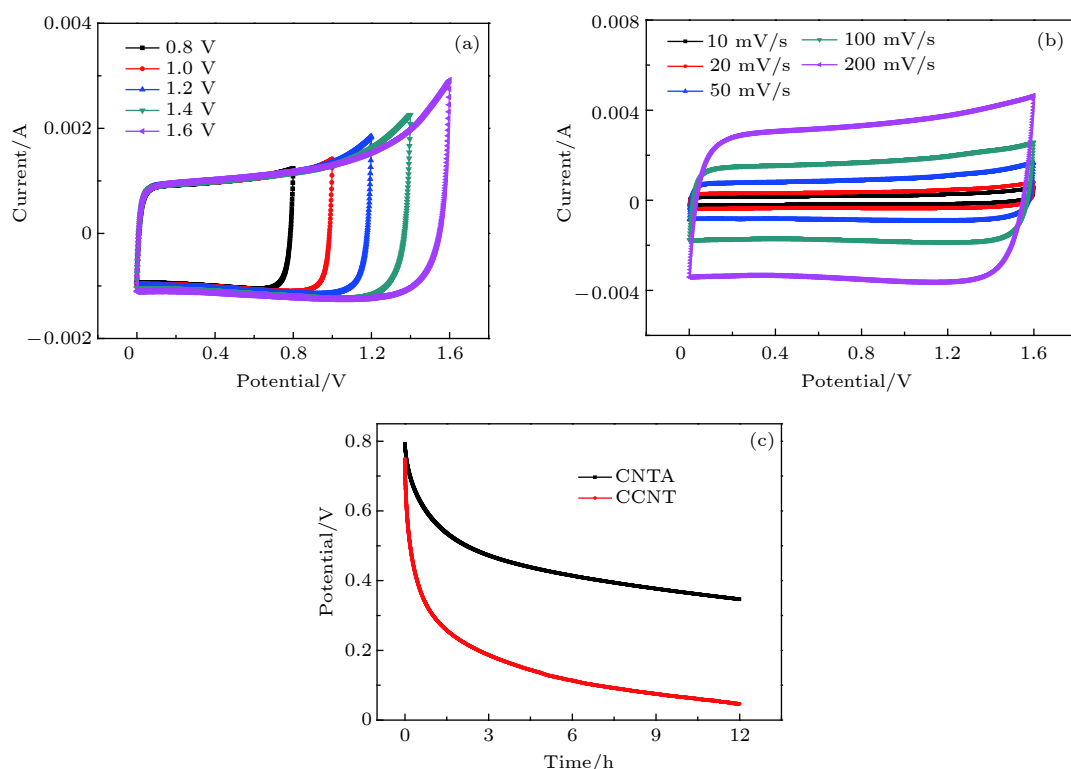


图 7 PVA-NaCl/CNTA 复合器件的电化学性能测试 (a) 50 mV/s 扫速下 0.8—1.6 V 不同电压范围内 CV 曲线图; (b) 10—200 mV/s 扫速下高电位 CV 曲线图; (c) 分别基于取向阵列和碳管粉末的器件自放电对比图
Fig. 7. Electrochemical performance test of PVA-NaCl/CNTA composite device: (a) CV curves in different voltages ranging from 0.8 to 1.6 V at 50 mV/s scan rate; (b) high-potential CV curves over the scan rates ranging from 10 to 200 mV/s; (c) self-discharge comparison diagram based on CNTA and CCNT respectively.

与之前在酸性凝胶中碳管阵列在 1 V 左右即被氧化不同^[29,30], 即使在 1.6 V 高电压下, 曲线依然未出现明显的氧化还原峰, 表明中性条件下碳管阵列在高电压下结构依然稳定, 即器件在高电压下具有良好的实用性. 因此, 我们进一步在 0—1.6 V 电压区间进行 CV 扫描, 如图 7(b) 所示, 曲线在 200 mV/s 扫速下依然呈现良好的类矩形, 器件保持稳定的双电层特性. 由于电压窗口的增大, 故此高电压下器件在平均功率密度为 $8.8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时能量密度可达到 $0.034 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($9.18 \mu\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$). 以往的双电层研究较少关注于器件的自放电现象, 但实际上由于内阻消耗及电解质离子的内部“穿梭”, 满电状态下的电容器所带电量会逐渐减少, 评估自放电最常用的方法是让充满电的器件处于开路状态, 测量电压随时间的衰减^[31]. 图 7(c) 为电极材料分别为取向碳管阵列和无规碳管粉末的自放电对比图, 可以看出 PVA-NaCl/CNTA 复合器件自放电速率较慢, 开路电压降低一半所用时间为 7.5 h, 远长于采用 CCNT 作为电极材料的器件 (0.5 h). 由此推测碳纳米管阵列的独特取向结构及碳管之间纳米

受限空间可以有效地抑制器件的自放电现象, 表明此类器件在实际生活中良好的实用性.

4 总结

本文采用不同中性水凝胶对取向碳管阵列进行包埋处理, 进而组装柔性固态超级电容器, 并对其电化学性能进行对比. 发现中性水凝胶作为电解质不仅保持了凝胶电解质的优势, 即赋予器件良好的柔性及循环稳定性, 而且解决了常用酸性凝胶的不安全性, 使之更符合实际需求. 三种凝胶电解质经过对比测试后, 使用中性 PVA-NaCl 水凝胶复合包埋的碳管阵列器件比容量最高达 $104.5 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$, 最大能量密度达到 $0.034 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$, 在兼具优异的倍率性能和循环稳定性的前提下, 取向碳管阵列还可以有效抑制器件的自放电现象. 此外该柔性器件还适用于高电压环境下 (1.6 V), 使之更切合生活中如可再生能源发电厂、混合动力汽车等方面的使用需求, 并使得柔性固态超级电容器在电子织物、可穿戴电子和医学植入等领域拥有更加广阔的

应用前景.

参考文献

- [1] Zhang H, Cao G, Yang Y 2009 *Energy Environ. Sci.* **2** 932
- [2] Zuo W, Li R, Zhou C, Li Y, Xia J, Liu J 2017 *Adv. Sci.* (Weinheim, Ger.) **4** 1600539
- [3] He Y, Chen W, Gao C, Zhou J, Li X, Xie E 2013 *Nanoscale* **5** 8799
- [4] Wei Q, Xiong F, Tan S, Huang L, Lan E H, Dunn B, Mai L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602300
- [5] Zhi M, Xiang C, Li J, Li M, Wu N 2013 *Nanoscale* **5** 72
- [6] Keum K, Lee G, Lee H, Yun J, Park H, Hong S Y, Song C, Kim J W, Ha J S 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 26248
- [7] Lu K, Song B, Gao X, Dai H, Zhang J, Ma H 2016 *J. Power Sources* **303** 347
- [8] Jiang H, Cai X, Qian Y, Zhang C, Zhou L, Liu W, Li B, Lai L, Huang W 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 23727
- [9] Han Y, Lu Y, Shen S, Zhong Y, Liu S, Xia X, Tong Y, Lu X 2018 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1806329
- [10] Sun P, Qiu M, Li M, Mai W, Cui G, Tong Y 2019 *Nano Energy* **55** 506
- [11] Yao B, Zhang J, Kou T, Song Y, Liu T, Li Y 2017 *Adv. Sci.* (Weinheim, Ger.) **4** 1700107
- [12] Xiao X, Peng X, Jin H, Li T, Zhang C, Gao B, Hu B, Huo K, Zhou J 2013 *Adv. Mater.* **25** 5091
- [13] Yang P, Mai W 2014 *Nano Energy* **8** 274
- [14] Yoo J J, Balakrishnan K, Huang J, Meunier V, Sumpster B G, Srivastava A, Conway M, Reddy A L, Yu J, Vajtai R, Ajayan P M 2011 *Nano Lett.* **11** 1423
- [15] Zhang L L, Zhao X S 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 2520
- [16] Meng C, Liu C, Chen L, Hu C, Fan S 2010 *Nano Lett.* **10** 4025
- [17] Chen Q, Li X, Zang X, Cao Y, He Y, Li P, Wang K, Wei J, Wu D, Zhu H 2014 *RSC Adv.* **4** 36253
- [18] Lota G, Fic K, Frackowiak E 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 1592
- [19] Batisse N, Raymundo-Piñero E 2017 *J. Power Sources* **348** 168
- [20] Wang G, Lu X, Ling Y, Zhai T, Wang H, Tong Y, Li Y 2012 *ACS Nano* **6** 10296
- [21] Kim D, Yun J, Lee G, Ha J S 2014 *Nanoscale* **6** 12034
- [22] Yang P, Xiao X, Li Y, Ding Y, Qiang P, Tan X, Mai W, Lin Z, Wu W, Li T 2013 *ACS Nano* **7** 2617
- [23] Wei W, Cui X, Chen W, Ivey D G 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 1697
- [24] Balamurugan J, Li C, Thanh T D, Park O K, Kim N H, Lee J H 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 19760
- [25] Hsia B, Marschewski J, Wang S, In J B, Carraro C, Poulidakos D, Grigoropoulos C P, Maboudian R 2014 *Nanotechnology* **25** 055401
- [26] Kang Y J, Chung H, Han C H, Kim W 2012 *Nanotechnology* **23** 289501
- [27] Wang G, Zhang L, Zhang J 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 797
- [28] Zhang X, Deng S, Zeng Y, Yu M, Zhong Y, Xia X, Tong Y, Lu X 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1805618
- [29] Zhu Q, Yuan X T, Zhu Y H, Zhang X H, Yang Z H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 028201 (in Chinese) [朱畦, 袁协涛, 诸翊豪, 张晓华, 杨朝晖 2018 *物理学报* **67** 028201]
- [30] Zhu Q, Yuan X, Zhu Y, Ni J, Zhang X, Yang Z 2018 *Nanotechnology* **29** 195405
- [31] Evanko B, Boettcher S W, Yoo S J, Stucky G D 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2581

High-voltage flexible solid state supercapacitor based on neutral hydrogel/carbon nanotube arrays^{*}

Wu Meng-Dan Zhou Sheng-Lin Ye An-Na Wang Min

Zhang Xiao-Hua[†] Yang Zhao-Hui[‡]

(Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research, Jiangsu Key Laboratory of Thin Films, Soochow University, Suzhou 215006, China)

(Received 27 December 2018; revised manuscript received 11 March 2019)

Abstract

As a new energy storage device, supercapacitor (or electrochemical capacitor) has an ultra-long cycle life, extremely high power density and enhanced energy density. It fills the gap in the energy-power spectrum between traditional capacitor and battery. In general, the traditional energy storage and conversion device cannot have a perfect trade-off between high energy density and high power density. With the rapid development of modern society, developing light, portable, safe and environmentally friendly high-performance energy storage devices has become increasingly vital. Therefore, there are numerous researches of flexible solid supercapacitors emerging at this historic moment. The selection of flexible electrode materials and that of electrolytes are crucial factors in designing the flexible solid state supercapacitors, which have been the research hotspots in recent years. Carbon nanotube array has been widely used in electrode material of super capacitors due to its excellent electrical conductivity, large specific surface area and super high chemical stability. But in assembly process, carbon nanotube array easily collapses and breaks its neat orientation because of its poor mechanical strength. In consideration of environmental contamination and practical demands, in this paper the neutral gel electrolyte is adopted to embed carbon nanotube array to form flexible composite film electrode. Besides the fact that we use hydrophilic flexible carbon cloth as current collector and neutral gel electrolyte as separator to prepare flexible devices, we compare the electrochemical properties among different devices by changing the electrolyte salt added in gel electrolyte. Meanwhile, after continuous bending and folding, the properties of flexible devices have not been significantly damaged, indicating good flexibility and mechanical stability. The specific capacity of the whole device with PVA-NaCl used as gel electrolyte increases up to $104.5 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$, which is much higher than the specific capacity of the composite device formed by organic ionic gels with carbon nanotube array and that of the composite device formed by commercial short carbon nanotubes with hydrogels. A maximum energy density of $0.034 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$ is obtained at the same time. In addition, it has good rate performance, cycling stability, suppressing self-discharge property, and good chemical stability at a high voltage of 1.6 V. Neutral gel/carbon nanotube array composite devices not only meet the needs of the era of green safety, flexible and portable folding, but also open up the future application prospects of medical implants.

Keywords: neutral hydrogel, carbon nanotube array, solid state, supercapacitor

PACS: 82.47.Uv, 61.48.De

DOI: 10.7498/aps.68.20182288

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20181430), the Priority Academic Program Development (PAPD) of Jiangsu Higher Education Institutions, and the Specially Appointed Professor Plan in Jiangsu Province, China (Grant Nos. SR 10800312, SR 10800215).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangxiaohua@suda.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yangzhaohui@suda.edu.cn