

基于对苯二酚/碳纳米管阵列氧化还原增强固态超级电容器的研究

叶安娜 张晓华 杨朝晖

Redox-enhanced solid-state supercapacitor based on hydroquinone-containing gel electrolyte/ carbon nanotube arrays

Ye An-Na Zhang Xiao-Hua Yang Zhao-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 126101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200204

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200204>

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

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

物理学报. 2019, 68(10): 108201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182288>

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>

柔性纤维状超级电容器的研究进展

Recent advances in flexible fiber-shaped supercapacitors

物理学报. 优先发表 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200159>

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>

碳纳米管受限空间对共轭高分子聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基)链段运动行为的影响

Confinement effect of carbon nanotubes on the chain mobility of conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)

物理学报. 2019, 68(2): 026402 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182008>

基于对苯二酚/碳纳米管阵列氧化还原增强固态超级电容器的研究*

叶安娜 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, 江苏省薄膜材料重点实验室, 苏州 215006)

(2020年2月11日收到; 2020年4月10日收到修改稿)

通过在电解液中引入氧化还原活性物质可以有效提高能量密度且不降低功率密度. 考虑到离子电导率以及环境安全等因素, 本文在传统酸性凝胶电解质 PVA/H₃PO₄ 中引入了氧化还原特性的有机小分子物质——对苯二酚 (HQ), 然后与具有高比表面积及垂直取向结构的碳纳米管阵列 (ACNT) 进行复合, 设计制备了对称“三明治”结构的氧化还原增强型固态超级电容器 ACNT@PVA@HQ, 并系统研究了碳管取向结构以及孔隙间隙对 ACNT@PVA@HQ 器件电化学性能以及电荷储存机理的影响. 实验表明, 极少量对苯二酚活性物质 (0.1%, 摩尔分数) 的加入, 可以使 ACNT@PVA@HQ 器件的体积比容量相比纯 ACNT@PVA 器件提升 6.4 倍, 同时保持了极高的倍率性能和循环稳定性. 进一步利用溶剂蒸发的方法制备了高密度取向的碳管阵列 (DACNT), 组装的 DACNT@PVA@HQ 器件在电流密度 11.1 mA·cm⁻² 下, 其比电容量高达 385 mF·cm⁻² (1674 mF·cm⁻³), 在平均功率密度大小为 0.96 mW·cm⁻² (4.17 mW·cm⁻³) 的条件下, 其最大能量密度可以达到 0.06 mW·h·cm⁻² (0.26 mW·h·cm⁻³), 优于众多文献报道的结果. 实验证明取向结构的阵列可以有效缩短离子迁移路径, 提高电荷的转移效率, 使得器件具有良好的倍率性能和更低的内阻. 这种新型的氧化还原增强型超级电容器不但具有优秀的电化学储能性质, 还满足环保、安全的理念, 为未来新能源装置的开发提供了新思路, 具有良好的应用前景.

关键词: 取向碳纳米管阵列, 对苯二酚, 固态, 超级电容器

PACS: 61.48.De, 61.46.Np, 82.47.Uv

DOI: 10.7498/aps.69.20200204

1 引言

随着科技的不断发展, 可穿戴柔性电子设备逐渐贯穿到生活的各个方面, 极大地方便了人类的生活^[1,2], 但随之而来的, 对动力的需求也不断增大, 迫使科学家去设计、开发质轻、柔性的高性能储能器件^[3-5]. 柔性固态超级电容器 (flexible solid-state super capacitors, FSSCs) 使用固态凝胶电解质, 具有离子电导率高、循环寿命长等优势, 近些年来

受到了广大研究者的广泛关注. 电极材料通常选用导电性能好、具有高比表面积及多孔结构的碳基材料^[6-9], 但基于双电层电容器 (electric double-layer capacitor, EDLC)^[10] 储能机制, 往往无法满足高能量密度的要求. 引入赝电容材料可以通过可逆的氧化还原反应提供额外的法拉第赝电容, 从而有效地增加器件的电容及能量密度, 相关研究包括: 1) 引入 N 和 O 杂质原子^[11]; 2) 使用过渡金属氧化物 (MnO₂ 和 RuO₂ 等) 作为复合电极材料^[12,13]; 3) 制备导电聚合物 (polyaniline (PANI) 和 polypyrrole

* 国家自然科学基金 (批准号: 21204059)、江苏省特聘教授计划和江苏省自然科学基金 (批准号: BK20181430) 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

(PPy) 等) 复合电极材料^[14,15], 但普遍存在制备过程复杂、倍率性能差、成本高、循环稳定性不好等问题, 使其应用受到了限制. 最近出现了另一类研究热点, 即通过在电解质中引入具有氧化还原特性的电活性小分子, 设计制备氧化还原增强型固态超级电容器^[16]. 该方法的优势在于, 充放电过程中的氧化还原反应发生在电极与电解液的界面处, 反应速率较普通赝电容材料更快; 同时还能在不改变原有电极材料结构的前提下, 充分地利用原有惰性电解质的空间, 大大提升器件的面积或体积比容量. Roldan 等^[17]通过在 H_2SO_4 水溶液电解质中引入对苯二酚, 使电容量提升了 3 倍, 从 $320 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 增至 $901 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; Ma 等^[18]通过在 PVA/ H_2SO_4 凝胶电解质中掺杂靛蓝脂红 (IC), 利用活性炭作为电极制备了固态超级电容器, 该器件获得了 $382 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容量和较高的能量密度 ($13.26 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), 在 3000 次循环后, 电容量仍保持原有的 80.3%, 具有良好的循环稳定性. Pan 等^[19]通过在 PVA/ H_2SO_4 中引入 2-mercaptopyridine 氧化还原活性物质, 并与碳纳米管/介孔碳混合纤维相结合, 设计制备出了纤维型超级电容器, 它的面积比电容达到了 $507.02 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 可满足可穿戴、便携式设备的能源需求.

相比无规缠结的商业碳纳米管 (commercial carbon nanotube, CCNT) 而言, 垂直取向的碳纳米管阵列 (aligned carbon nanotube arrays, ACNT) 具有更好的取向排列结构, 更短的离子迁移路径, 可有效提升电荷传输效率, 降低整个器件的电荷转移电阻^[20], 因此是十分理想的超级电容器电极材料. 然而较弱的范德瓦耳斯力使得碳纳米管阵列相对十分脆弱^[21], 本文将电活性物质对苯二酚引入 PVA/ H_3PO_4 凝胶电解质中, 进而对 ACNT 进行复合包埋填充, 制备了 ACNT@PVA@HQ 复合电极, 增强碳纳米管阵列机械稳定性的同时, 大大提升了器件的比容量和能量密度. 此外, 还利用溶剂蒸发诱导收缩的方法进一步制备出了高密度取向的碳纳米管阵列 (highly densified aligned carbon nanotube arrays, DACNT), 获得了更高比容量和能量密度的器件. 通过对 ACNT, DACNT, CCNT 三种碳基材料复合 PVA@HQ 凝胶电解质制备的器件进行电化学性能比较, 进一步证明了取向排列的碳纳米管阵列结构更加有利于器件获得优异的电化学性能.

2 实验部分

2.1 PVA/ H_3PO_4 @HQ 凝胶电解质的制备

将 3 g 的聚乙烯醇 (PVA) 粉末置于 20 mL 的去离子水中, 置于 90 °C 热台上加热、搅拌. 待完全溶解后, 再逐滴加入 4.5 g 的磷酸 (H_3PO_4) (质量比 PVA: $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1.5$), 继续加热搅拌均匀后将此混合溶液作为 PVA/ H_3PO_4 凝胶电解质静置待用.

然后称取一系列不同质量 (0.022, 0.11, 0.22, 0.44 g) 的对苯二酚粉末 (HQ), 加入到上述配制的 PVA/ H_3PO_4 凝胶电解质溶液中, 充分搅拌均匀, 从而得到不同浓度 (0.01, 0.05, 0.1, 0.2 mol/L) 的 PVA/ H_3PO_4 @HQ 混合电解质溶液.

2.2 碳基材料制备

参考我们之前的工作^[21,22], 采用化学气相沉积法制备 ACNT, 通过调控载气比例、流速以及生长时间等来调控碳管阵列的高度. 在本文中, 统一选用阵列高度为 600 μm . 另外, 使用无水乙醇对 ACNT 进行收缩处理制备 DACNT, 具体操作是将 ACNT 置于无水乙醇溶液中, 充分浸泡后取出, 在通风橱中静置 24 h, 利用溶剂挥发时的毛细力使得碳纳米管阵列发生收缩.

2.3 ACNT@PVA@HQ 复合膜电极制备

将上述制备的 ACNT 从基底剥离后, 浸泡于 PVA/ H_3PO_4 @HQ 凝胶电解质溶液中, 充分浸泡约 30 min 后取出, 作为电极复合膜使用. 同时将纯 PVA/ H_3PO_4 凝胶电解质去除一定水分后作为黏结剂黏结碳布与复合膜, 隔膜 (聚丙烯) 作为分离器, 制备对称“三明治”型 ACNT@PVA@HQ 氧化还原增强型固态超级电容器.

类似地, 还选用相同添加量的无规商业碳纳米管以及活性物质对苯二酚, 重复上述步骤组装 CCNT@PVA@HQ 器件作空白对照试验.

2.4 电化学测试及表征

所有器件的电化学测试均采用两电极体系. 先后采用线性循环伏安法 (cyclic voltammograms, CV)、恒流限压循环充放电 (galvanostatic charge-discharge, GCD) 和交流阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 对组装后的器件进

行一系列电化学测试.

器件的面积比电容 C_s ($\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)、比能量密度 E_s ($\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$)、比功率密度 P_s ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 由下列公式得出:

$$C_s = \frac{1}{2S\Delta Uv} \int IdU, \quad (1)$$

$$C_s = \frac{1}{V^2|_{V_i}^{V_f}} 2I_s \int Vdt, \quad (2)$$

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

$$P_s = \frac{E}{\Delta t}, \quad (4)$$

(1) 式和 (2) 式分别为 CV 和 GCD 测试条件下的比电容计算公式. 这里, I_s ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 为器件充放

电流密度, S (cm^2) 为器件面积, V (V) 为测试电位, ΔU (V) 为测试条件下的电压窗口, v (mV/s) 为扫速, Δt (s) 为放电时间, $\int IdU$ 为 CV 曲线积分面积, $\int Vdt$ 为 GCD 放电积分面积, $V^2|_{V_i}^{V_f}$ 为电位窗口的平方.

3 结果与讨论

固态超级电容器的组装过程示意图如图 1 所示, 器件 ACNT@PVA@HQ 的尺寸为 $0.9\text{ cm} \times 0.9\text{ cm} \times 0.23\text{ cm}$, CCNT@PVA@HQ 的尺寸为 $0.9\text{ cm} \times 0.9\text{ cm}$, DACNT@PVA@HQ 的尺寸为 $0.3\text{ cm} \times 0.3\text{ cm} \times 0.23\text{ cm}$.

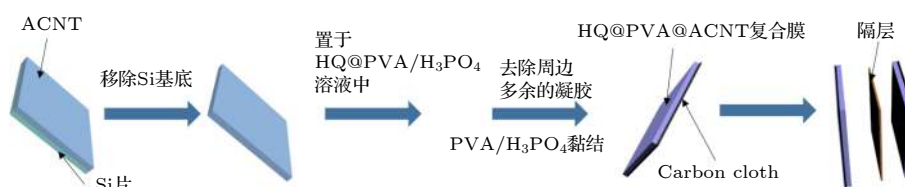


图 1 HQ@PVA@ACNT 氧化还原增强型固态超级电容器器件组装过程示意图

Fig. 1. Assembly process diagram of HQ@PVA@ACNT composite redox-enhanced solid-state super capacitor device.

本文采用传统的化学气相沉积法生长制备碳纳米管阵列. 相比较于无规缠绕、随机分布的 CCNT 粉末 (图 2(a)), 图 2(b) 中呈中空管状结构 (内部插图) 的碳纳米管阵列具有良好的垂直取向结构, 为后续离子的扩散提供了便利. 图 2(c) 为 DACNT 制备示意图. 器件尺寸由原始的 $0.9\text{ cm} \times 0.9\text{ cm}$ 缩小至 $0.3\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$, 如图 2(d) 所示. 对比于 ACNT, 收缩阵列 DACNT 管束间隙发生大幅下降 (图 2(e)). 图 2(f) 为凝胶包埋碳纳米管阵列的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 截面图, 可以看出凝胶充满了碳管的间隙, 但仍然保持原有的 ACNT 结构, 表明凝胶包埋不会改变碳管的取向结构.

本文均采用两电极装置进行电化学测试. 由于活性物质含量的多少直接影响器件最终的性能^[23], 因此首先进行了最优浓度的探究. 图 3 为不同浓度下 ACNT@PVA@HQ 氧化还原增强型固态超级电容器的电化学性能测试结果. 图 3(a) 为同一扫速 ($20\text{ mV}/\text{s}$) 不同浓度下 ($[\text{HQ}] = 0.01, 0.05, 0.1, 0.2\text{ mol}/\text{L}$) 复合器件的循环伏安曲线图. 考虑到电

极材料以及电解液的分解电压, 测试选用的电位窗口为 $-0.5\text{—}0.5\text{ V}$. 可以看出, 在 4 种浓度下, 均出现了一对氧化还原峰, 对应于对苯二酚/对苯醌的可逆氧化还原反应. 进一步运用 (1) 式对曲线进行积分, 得到不同浓度下的 5 种器件的比电容量, 如图 3(b) 所示. 发现在 $0\text{—}0.2\text{ mol}/\text{L}$ 浓度区间内, 器件比电容量依次为 21, 52, 113, 135, 115 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. 器件比电容量随 HQ 浓度增大而变大, 在对苯二酚浓度为 $0.1\text{ mol}/\text{L}$ 时达到最大值, 之后过高浓度的对苯二酚有可能从凝胶体系中析出, 堵塞部分电子和离子传输通道, 反而导致了比电容量的下降^[23]. ACNT@PVA@HQ ($0.1\text{ mol}/\text{L}$) 器件的最高比容量是未加 HQ 的 ACNT@PVA 器件的 6.4 倍, 这表明 HQ 的引入显著提升了器件的储能性能. 图 3(c) 给出了器件在相同电流密度下 ($1.23\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 进行的恒流充放电 (galvanostatic charge-discharge, GCD) 测试. $0.1\text{ mol}/\text{L}$ 浓度下的对苯二酚具有相对更长的充放电时间, 对应于更高的电化学电容量, 这与图 3(b) 的结果一致. 同时观察曲线, 可以看到非常对称的曲线形状, 表明该体系拥有较高的

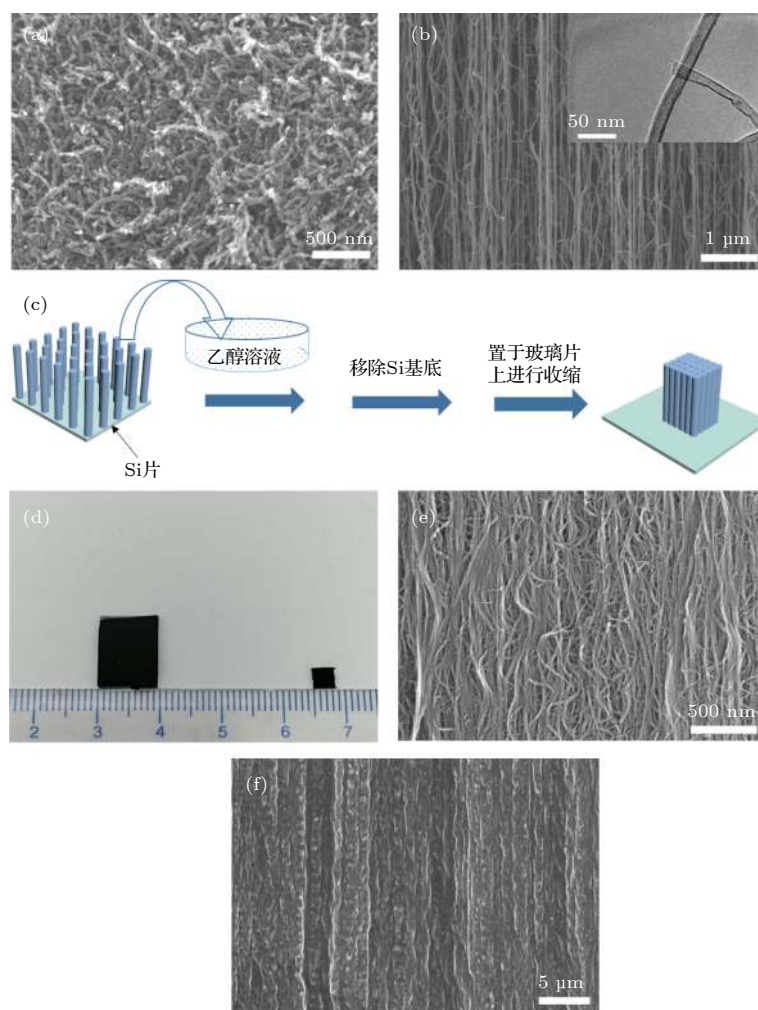


图 2 (a) CCNT 的 SEM 图; (b) ACNT 的 SEM 图 (内部插图为单根碳纳米管 TEM 图); (c) DACNT 制备过程图; (d) 收缩前后阵列尺寸对比图; (e) DACNT 的 SEM 图; (f) 凝胶包埋后 ACNT@PVA@HQ 复合膜 SEM 图

Fig. 2. (a) The SEM image of CCNT; (b) the SEM image of ACNT (insert: The TEM image of ACNT); (c) preparation process of the DACNT; (d) comparison of the arrays before and after shrinkage; (e) the SEM image of the DACNT; (f) the SEM image of the ACNT@PVA@HQ composite device.

氧化还原可逆性. 另外还分别比较了 4 种浓度下的交流阻抗谱, 如图 3(d) 所示, 整体由 3 部分组成: 溶液电阻 (R_s , 高频区与实轴的第一个交点); 电荷转移电阻 (R_{ct} , 半圆区); 离子扩散电阻 (低频区). 低频区的斜直线代表了离子扩散电阻, 越靠近虚轴表明其具有越好的电容性能^[24]. 进一步运用图 3(e) 所给出的等效电路模拟图进行分析^[25], 可以发现在 0.01—0.2 mol/L 浓度范围内, 溶液电阻 R_s 分别为 4.4, 5.6, 3.8, 5.2 Ω , R_{ct} 分别为 4, 2.4, 2.6, 4.6 Ω . 在对苯二酚浓度为 0.1 mol/L 时器件具有较小的 R_s 和 R_{ct} . 这是因为在一定范围内 HQ 分子的加入使得凝胶电解质的离子电导率增大, 而当对苯二酚浓度过高时, 由于 HQ 聚集结晶从溶液中析出, 从而离子电导率下降, 反而导致 R_{ct} 上升^[26]. 另外, 对

[HQ] = 0.1 mol/L 浓度下的 ACNT@PVA@HQ 器件与纯 ACNT@PVA 器件的功率密度和能量密度进行了对比, 如图 3(f) 所示, 在相同的电流密度情况下 (5.35 mA·cm⁻³), 器件 ACNT@PVA@HQ 的最大能量密度可达到 0.074 mW·h·cm⁻³, 高于纯 ACNT@PVA 器件约 10 倍. 因此, 以下的实验中均采用 0.1 mol/L (0.1 M) 浓度的对苯二酚进行测试.

对 0.1 mol/L HQ@PVA/H₃PO₄ 凝胶电解质包埋 ACNT 组成的器件进行了一系列完整的电化学测试. 关于器件的柔性测试, 本课题组之前已经做了相关的研究测试^[21,22]. 实验表明, 无论是酸性还是中性凝胶电解质条件下, 包埋 ACNT 制备的柔性器件都具有良好的弯曲、折叠的性能, 在反复

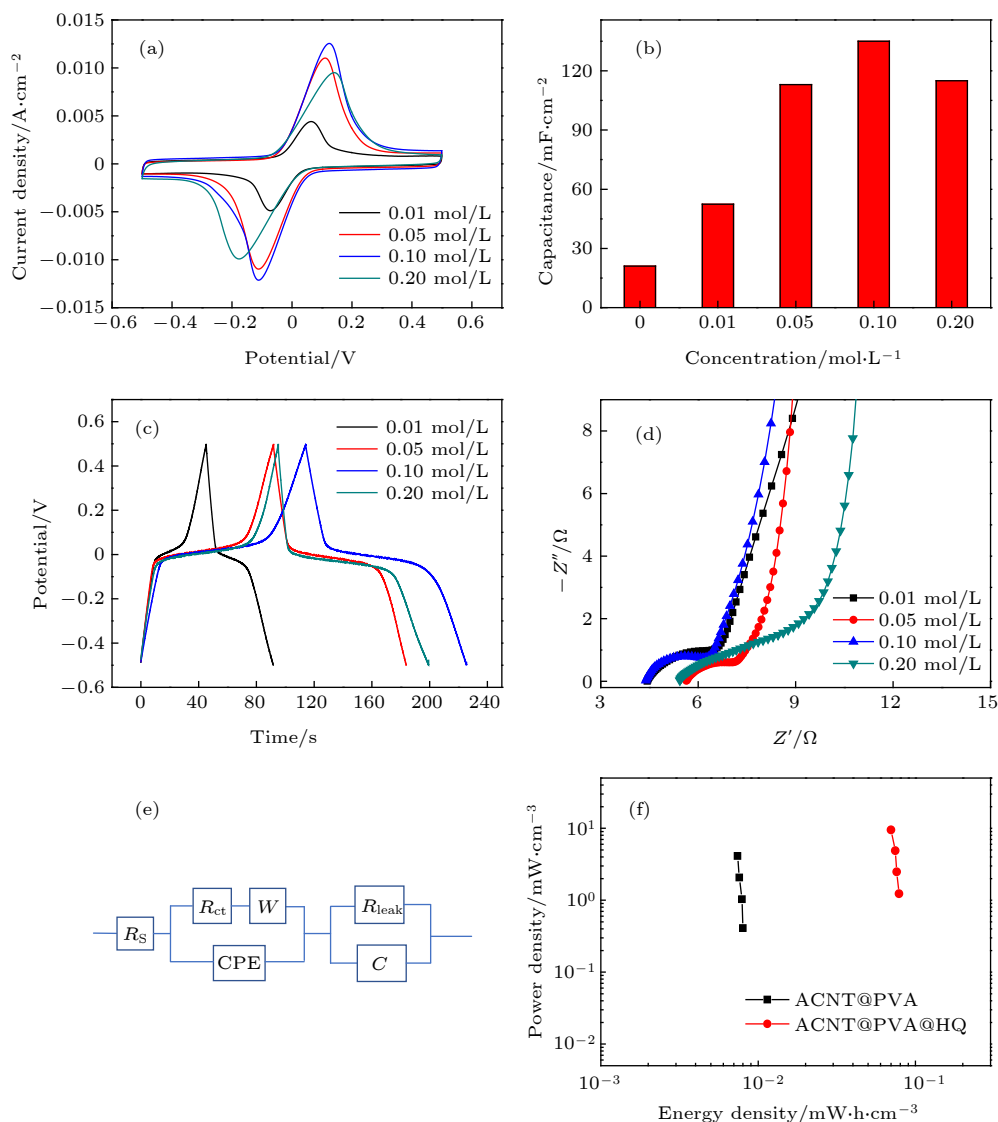


图 3 不同浓度下 ACNT@PVA@HQ 器件的电化学性能测试 (a) 相同扫速 (20 mV/s) 下不同 HQ 添加量的器件 CV 对比图; (b) 器件比容量随 HQ 浓度变化图; (c) 相同电流密度 (1.23 mA·cm⁻²) 下的 GCD 曲线对比图; (d) 交流阻抗谱对比图; (e) 等效电路拟合模型图; (f) ACNT@PVA@HQ (0.1 mol/L) 器件与 ACNT@PVA 器件 Ragone 对比图

Fig. 3. Electrochemical performance test of ACNT@PVA@HQ composite devices at different concentrations: (a) Comparison of CVs with different amounts of HQ addition under the same scan rate (20 mV/s); (b) area specific capacitance at different HQ concentrations; (c) GCD curves comparison diagram under the same current density (1.23 mA·cm⁻²); (d) alternating current impedance spectrogram of the samples at different concentrations; (e) the diagram of equivalent circuit fitting model; (f) comparison of Ragone plots between the devices of ACNT@PVA@HQ (0.1 mol/L) and ACNT@PVA.

折叠前后, 器件与原始的曲线重合度较好, 并没有发生太大的形变. 图 4(a) 为不同扫速下的循环伏安曲线图. 曲线中在 0.2 V 和 -0.2 V 左右处出现了一对氧化还原峰, 对应于对苯二酚与对苯二醌间的氧化还原反应^[27]. 在 5—50 mV/s 范围内, 随着扫速的增大, 峰电流值呈现出不断增大的趋势且峰电位出现了偏移, 这与电化学反应速率有关. 因此, 进一步地对该体系的储能机理进行了探究^[28]. 如图 4(c) 和图 4(d) 所示, 在 5 mV/s 的低扫速时, 该

复合器件储能行为由固体扩散部分占主导, 占总电容量的 70%, 随着扫速的不断增大, 电容行为逐渐上升, 50 mV/s 时电容行为的贡献已经接近 60%. 图 4(b) 为不同电流密度下的快速循环充放电图. 曲线中出现了明显不同于双电层电容器特征的三角形形状的平台区, 正好对应于图 4(a) 中氧化还原反应峰位置. 同时电压降 (IR) 随着电流密度的增大而增大, 表明了器件在大电流密度下, 内阻增大^[29]. 运用 (2) 式对其比容量进行计算, 电流密度

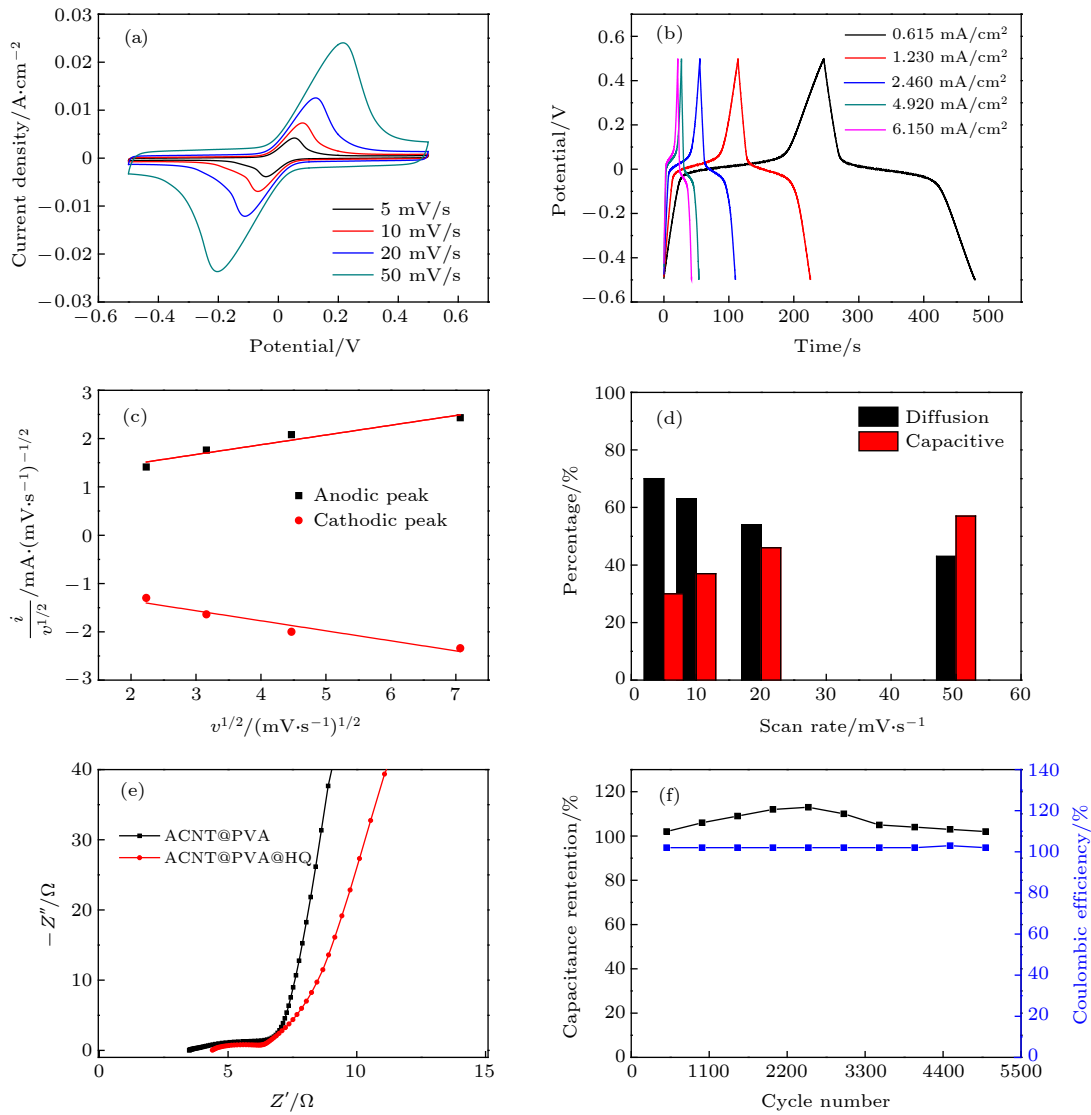


图 4 [HQ] = 0.1 mol/L 浓度下 ACNT@PVA@HQ 器件的电化学性能测试 (a) 循环伏安曲线图 (5—50 mV/s); (b) 不同电流密度 (0.615—6.15 mA·cm⁻²) 下的 GCD 曲线图; (c) 峰电流与扫速的关系图; (d) 容量贡献占比图; (e) 交流阻抗谱图; (f) 5000 次循环稳定性图

Fig. 4. Electrochemical performance test of the ACNT@PVA@HQ composite device at [HQ] = 0.1 mol/L: (a) CV curves at scan rates from 5 mV/s to 50 mV/s; (b) GCD curves under different current densities (0.615–6.15 mA·cm⁻²); (c) relationship between peak current and scan rates; (d) the proportion of capacitance contribution in composite device; (e) Nyquist plot at 0.01 Hz–100 kHz; (f) cyclic performance (5000 cycles) during charging-discharging cycles.

从 0.615 mA·cm⁻² 增至 6.15 mA·cm⁻², 器件的比电容量从 130 mF·cm⁻² 下降至 110 mF·cm⁻², 仅损失了 15%, 展现了器件优异的倍率性能. 通过交流阻抗谱的电化学测试, 如图 4(e) 所示, 发现与其他有机凝胶复合体系相比, 使用 PVA/H₃PO₄ 酸性凝胶电解质, 器件的离子电导率将会提升, 使得器件拥有较小的内阻 [30]. 同时对比于纯 PVA@ACNT 复合器件 (R_{ct} 约为 5.7 Ω), ACNT@PVA@HQ 器件具有更小的 R_{ct} (2.6 Ω), 表明在电解质中加入氧化还原活性物质可以进一步加快离子的传输速率. 这

是由于 HQ 分子可以吸附在碳管表面进而发生氧化还原反应, 这使得碳管表面的亲水性大大增加, 从而加快了电子和离子沿碳管表面的传输速率. 衡量器件性能的另一个重要指标是循环稳定性, 它是器件能够长期应用的重要保证. 图 4(f) 给出了 ACNT@PVA@HQ 器件在 6.15 mA·cm⁻² 的电流密度下, 5000 次恒流充放电过程中电容及库仑效率与循环次数关系的示意图. 经过 5000 次的循环, 库仑效率与电容仍保持在 100% 左右, 展现了器件良好的电化学稳定性. 这主要归因于在该体

系中,取向碳纳米管阵列有效缩短离子传输路径,同时对苯二酚的加入提升了电解质的离子电导率,降低了器件的内阻,减少了容量损耗.另外,电容随着循环次数的增加出现一定的波动,主要是由于在初期,电解质溶液不断地渗透进入碳管间隙,电解质与电极更多的接触导致电容量出现了略微增加,然后逐步稳定.

为了进一步探究碳管阵列取向结构对器件性能的影响,设计并制备了基于无规碳管粉末、取向碳管阵列以及收缩的高密度碳管阵列3种不同类型的碳管器件 CCNT@PVA@HQ, ACNT@PVA@HQ 和 DACNT@PVA@HQ,并对其电化学性

质进行系统了比较,如图5所示.图5(a)为3种电极材料的 GCD 测试比较.在电流为 1 mA 时,由于碳管间隙与体积的缩小导致进入阵列中的活性物质的量减小,使得 DACNT 器件的充放电时间最短.另外相比较于 CCNT 器件,ACNT 器件具有更长的充放电时间且 IR 降明显更小.这表明取向排列的碳管结构有利于离子和电子的传输行为.图5(b)为同一扫速 (20 mV/s) 下3种器件的循环伏安曲线对比图 (纵坐标为电流密度).可以看出,由于单位体积负载活性物质的量大大增加使得 DACNT@PVA@HQ 在相同的条件下具有更高的电荷储存能力,曲线面积最大.图5(c)所示为

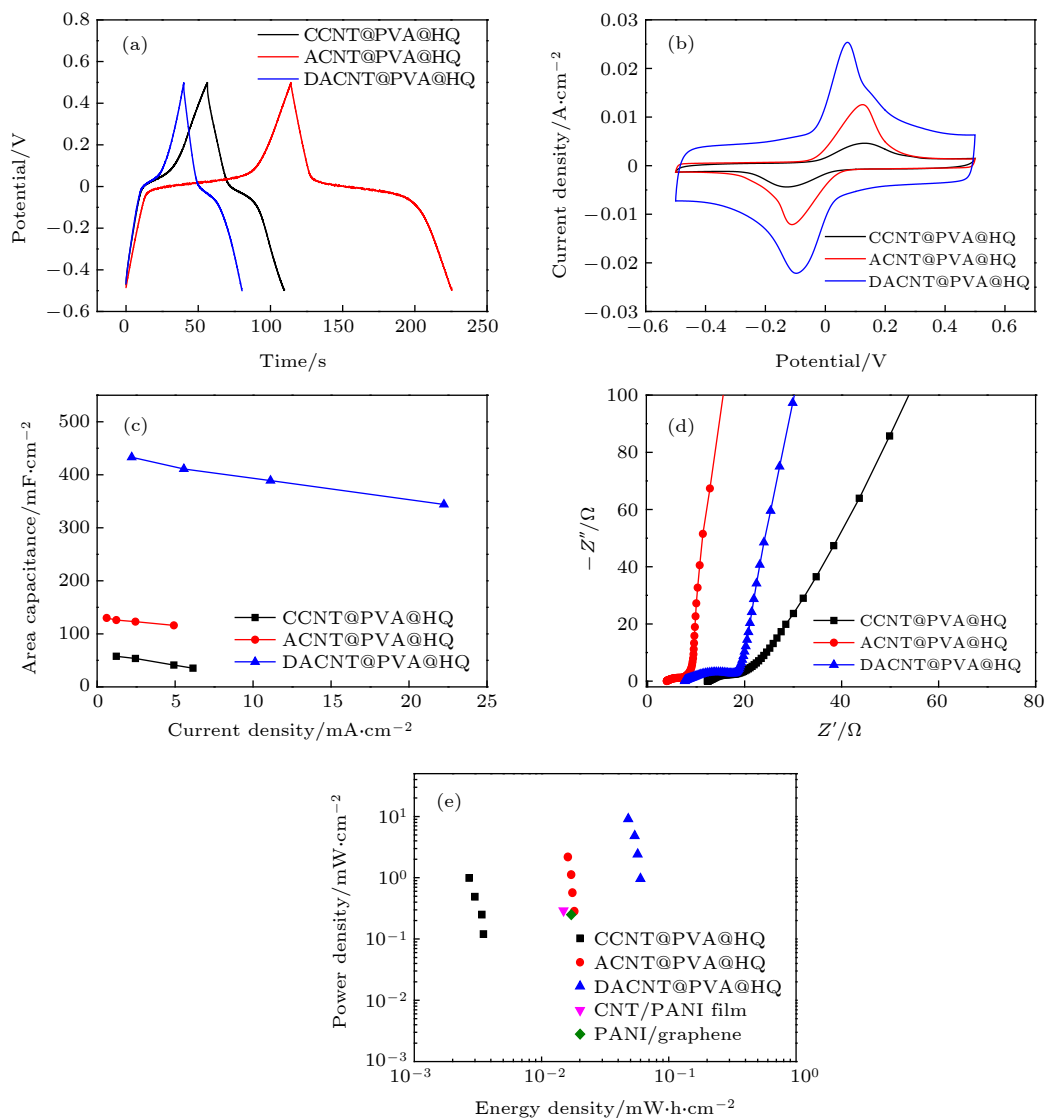


图5 CCNT@PVA@HQ, ACNT@PVA@HQ 和 DACNT@PVA@HQ 器件的电化学测试 (a) 相同电流 (1 mA) 下的 GCD 对比图; (b) 20 mV/s 下的 CVs 对比图; (c) 面积比容量随电流密度变化图; (d) EIS 对比图; (e) 器件功率密度-能量密度对比图

Fig. 5. Electrochemical test of CCNT@PVA@HQ, ACNT@PVA@HQ and DACNT@PVA@HQ composite devices: (a) Comparison of GCD curves with 1 mA; (b) CVs comparison diagram at 20 mV/s; (c) relationship between area specific capacitance and current densities; (d) comparison diagram of EIS; (e) Ragone plots of three kinds of composite device.

3种器件面积比容量随电流密度的变化. 可知器件 DACNT@PVA@HQ, ACNT@PVA@HQ, CCNT@PVA@HQ 的最高比容量分别达到了 433, 130, 57.7 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. DACNT 器件比容量相比较于器件 CCNT 提升了 7.5 倍, 相比较未收缩阵列提升了 4 倍, 这与之之前 CV 测试得到的结果基本一致. 此外, 对于器件 CCNT@PVA@HQ, 电流密度增大了 5 倍, 容量保持率仅为 61%, 而器件 DACNT@PVA@HQ 的电流密度从 2.22 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 22.2 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电流密度增大了 10 倍, 器件的比容量从 433 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下降至为 344 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 容量保持为原始值的 79%, 具有良好的倍率性能. 这是因为 CCNT 的无规缠绕结构使得电荷传输路径变长, 内阻升高, 最终导致器件电容量不高和速率性能较差. 最后还进行了交流阻抗谱的实验 (图 5(d)), 可以更加直观地看出, ACNT 器件具有较低的 R_s 与 R_{ct} , 这与我们之前观察到的倍率性能一致. 依据 (3) 式和 (4) 式对 3 种器件的功率密度以及能量密度进行了计算, 如图 5(e) 所示, 并将不同样品的相关测试数据汇总于表 1 中. DACNT@PVA@HQ 器件具有最高的功率密度与能量密度, 功率密度为 0.96 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (4.17 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$) 时, 相应的最大能量密度为 0.06 $\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ (0.26 $\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$), 约为器件 CCNT@PVA@HQ (0.0035 $\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$, 0.12 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的 17 倍, 其性能优于文献 [31] 中 CNT/PANI film (14.9 $\mu\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$, 0.29 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 以及文献 [32] 中 PANI/graphene (17.1 $\mu\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$, 0.25 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的结果. 综上, ACNT, DACNT 作为电极材料时, 器件具有更优异的电化学性能.

表 1 不同样品相关测试数据对比

Table 1. Comparison of relevant test data of different samples.

	$C/\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ (20 mV/s)	$P_s/\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$E_s/\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$
PVA@ACNT	21	0.09	0.00184
HQ@PVA@CCNT	72	0.12	0.00350
HQ@PVA@ACNT	135	0.28	0.01800
HQ@PVA@DACNT	425	0.96	0.06000

4 结 论

本文通过在酸性凝胶电解质中引入氧化还原活性物质对苯二酚, 对 ACNT 进行复合, 设计制备

了氧化还原增强固态超级电容器. 器件在保持良好的循环稳定性以及机械性能的同时, 氧化还原活性物质的加入进一步地提升了凝胶电解质的离子电导率和器件的电容量. 此外, 在 5 mV/s 时, 该复合器件储能行为由固体扩散部分占主导, 随着扫速的不断增大, 电容行为逐渐上升, 使得器件同时具有优异的倍率性能. 3 种碳基材料经对比实验表明, 经乙醇收缩后的高密度取向阵列作为碳材料时制备的 DACNT@PVA@HQ 器件, 器件比容量高达 433 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1882 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-3}$, 9.6 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-3}$), 最大能量密度可达到 0.06 $\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ (0.26 $\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$), 展现出了垂直取向结构碳基材料优异的电化学性能. 该方法为可植入电子器件以及可穿戴电子器件的高能源储存设备的设计提供了一种新思路.

参考文献

- [1] Gong M, Wan P, Ma D, Zhong M, Liao M, Ye J, Shi R, Zhang L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1902127
- [2] Han T H, Kim H, Kwon S J, Lee T W 2017 *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **118** 1
- [3] Liu W, Song M S, Kong B, Cui Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603436
- [4] Stoppa M, Chiolerio A 2014 *Sensors (Basel)* **14** 11957
- [5] Wang X, Lu X, Liu B, Chen D, Tong Y, Shen G 2014 *Adv. Mater.* **26** 4763
- [6] Xu G, Zheng C, Zhang Q, Huang J, Zhao M, Nie J, Wang X, Wei F 2011 *Nano Res.* **4** 870
- [7] Li P, Kong C, Shang Y, Shi E, Yu Y, Qian W, Wei F, Wei J, Wang K, Zhu H, Cao A, Wu D 2013 *Nanoscale* **5** 8472
- [8] Hu S, Rajamani R, Yu X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 104103
- [9] Shao Y, El-Kady M F, Wang L J, Zhang Q, Li Y, Wang H, Mousavi M F, Kaner R B 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 3639
- [10] Lin R, Taberna P L, Chmiola J, Guay D, Gogotsi Y, Simon P 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** A7
- [11] Guan C, Zhao W, Hu Y, Lai Z, Li X, Sun S, Zhang H, Cheetham A K, Wang J 2017 *Nanoscale Horiz.* **2** 99
- [12] He Y, Chen W, Li X, Zhang Z, Fu J, Zhao C, Xie E 2012 *ACS Nano* **7** 174
- [13] Li H, He J, Cao X, Kang L, He X, Xu H, Shi F, Jiang R, Lei Z, Liu Z H 2017 *J. Power Sources* **371** 18
- [14] Shi Y, Pan L, Liu B, Wang Y, Cui Y, Bao Z, Yu G 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 6086
- [15] Li W, Gao F, Wang X, Zhang N, Ma M 2016 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **55** 9196
- [16] Evanko B, Boettcher S W, Yoo S J, Stucky G D 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2581
- [17] Roldan S, Blanco C, Granda M, Menendez R, Santamaria R 2011 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50** 1699
- [18] Ma G, Dong M, Sun K, Feng E, Peng H, Lei Z 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 4035
- [19] Pan S, Deng J, Guan G, Zhang Y, Chen P, Ren J, Peng H 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 6286
- [20] Zhang H, Cao G, Yang Y 2009 *Energy Environ. Sci.* **2** 932
- [21] Wu M D, Ye A N, Zhou S L, Wang M, Zhang X H, Yang Z

- H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 108201 (in Chinese) [巫梦丹, 叶安娜, 周胜林, 王敏, 张晓华, 杨朝晖 2019 *物理学报* **68** 108201]
- [22] Zhu Q, Yuan X, Zhu Y, Ni J, Zhang X, Yang Z 2018 *Nanotechnology* **29** 195405
- [23] Kim D, Lee G, Kim D, Yun J, Lee S S, Ha J S 2016 *Nanoscale* **8** 15611
- [24] Balamurugan J, Li C, Thanh T D, Park O, Kim N H, Lee J H 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 19760
- [25] Sathyamoorthi S, Suryanarayanan V, Velayutham D 2015 *J. Power Sources* **274** 1135
- [26] Zhong J, Fan L Q, Wu X, Wu J H, Liu G J, Lin J M, Huang M L, Wei Y L 2015 *Electrochimica Acta* **166** 150
- [27] Boota M, Hatzell K B, Kumbur E C, Gogotsi Y 2015 *ChemSusChem* **8** 835
- [28] Lindström H, Södergren S, Solbrand A, Rensmo H, Hjelm J, Hagfeldt A, Lindquist S E 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 7717
- [29] Yu H, Wu J, Fan L, Lin Y, Xu K, Tang Z, Lan Z 2012 *J. Power Sources* **198** 402
- [30] Hsia B, Marschewski J, Wang S, In J B, Carraro C, Poulidakos D, Grigoropoulos C P, Maboudian R 2014 *Nanotechnology* **25** 055401
- [31] Rajendran V, Mohan A, Jayaraman M, Nakagawa T 2019 *Nano Energy* **65** 104055
- [32] Li K, Liu X, Chen S, Pan W, Zhang J 2018 *J. Energy Chem.* **32** 166

Redox-enhanced solid-state supercapacitor based on hydroquinone-containing gel electrolyte/ carbon nanotube arrays*

Ye An-Na Zhang Xiao-Hua[†] Yang Zhao-Hui[‡]

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

(Received 11 February 2020; revised manuscript received 10 April 2020)

Abstract

By introducing redox active substances into electrolyte, the energy density can be effectively increased without reducing the power density. Considering the influence of ionic conductivity and environmental safety, we introduce the redox small molecule hydroquinone (HQ) into the PVA/H₃PO₄ gel electrolyte, which then will recombine with the carbon nanotube arrays (ACNT) possessing high specific surface area and vertical orientation structure. The symmetrical “sandwich” type redox-enhanced solid-state super capacitor is then designed and prepared. We systematically study the effects of oriented structure and pore space on the electrochemical properties of the ACNT@PVA@HQ device and charge storage mechanism. With the addition of hydroquinone (0.1%, mol%), the specific capacitance of ACNT@PVA@HQ composite device increases 6.4 times compared with that of the ACNT@PVA, and maintains the extremely high rate performance and cyclic stability. When the current density increases 10 times, the specific capacitance of the device still possesses 85% of the original value. The energy storage mechanism is mainly ascribed to a diffusion-control behavior at a low scan rate while it will change into a capacitive behavior at a high scan speed. Furthermore, we prepare highly densified oriented carbon nanotube arrays (DACNT) by solvent evaporation, enhancing the mechanical stability of carbon nanotube arrays and improving the specific capacitance and energy density of the devices. Compared with the specific capacitance of ACNT and random carbon nanotube (CCNT), that of DACNT@PVA@HQ device under the current density of 11.1 mA·cm⁻² increases up to 385 mF·cm⁻² (1674 mF·cm⁻³), which is 6.6 times higher than that of the CCNT@PVA@HQ device and 18 times higher than that of the ACNT@PVA device. The maximum energy density can finally reach as high as 0.06 mW·h·cm⁻² (0.26 mW·h·cm⁻³), which is much better than those of many other reported CNTs-based devices. The oriented structure of the arrays effectively shortens the ion migration path of the device, achieving a good rate performance and lower internal resistance. This new type of redox-enhanced solid-state supercapacitor not only has excellent electrochemical energy storage properties, but also meets the requirements for environmental protection and safety. This design provides a new idea for developing the new energy devices in the future, which has a good prospect in practical applications.

Keywords: carbon nanotube arrays, hydroquinone, solid state, flexible super-capacitor

PACS: 61.48.De, 61.46.Np, 82.47.Uv

DOI: 10.7498/aps.69.20200204

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21204059), the Specially-Appointed Professor Plan in Jiangsu Province of China, and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20181430).

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

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