

纸基柔性电极材料研究进展

周 嵬^{1,2,3} 张云龙¹ 崔朝军^{1*} 李苗苗¹ 于 兰^{2,3}

(1. 安阳工学院数理学院, 安阳 455000; 2. 长春工程学院能源动力工程学院, 长春 130012;

3. 吉林省建筑能源供应及室内环境控制工程研究中心, 长春 130012)

摘 要 随着便携式可穿戴电子产品的快速发展, 人们对柔性储能器件的需求愈加迫切。超级电容器是一种新型电化学储能器件, 具有功率密度高和使用寿命长等特点, 因而成为柔性储能器件研发的一个重要方向。近年来, 纸由于具有柔韧性和多孔的结构、环境友好等优点, 在柔性超级电容器研究方面引起了广泛关注。总结了纸基柔性超级电容器电极材料的相关研究, 并对其发展趋势进行了展望。

关键词 纸基, 柔性, 电极材料, 超级电容器

Research progress on paper-based flexible electrode material

Zhou Wei^{1,2,3} Zhang Yunlong¹ Cui Chaojun¹ Li Miaomiao¹ Yu Lan^{2,3}

(1. School of Mathematics and Physics, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000;

2. School of Energy and Power, Changchun Institute of Technology, Changchun 130012;

3. Jilin Engineering Research Center for Building Energy Supply and Indoor Environmental Control, Changchun 130012)

Abstract With the rapid development of portable and wearable electronic products, the demand for flexible energy storage devices has become urgent. Supercapacitor is a new type of electrochemical energy storage device with advantages, such as high power density and long cycle life, etc. Supercapacitor has become an important aspect for the development of flexible energy storage devices. In recent years, paper has aroused widespread concern in flexible supercapacitors owing to its flexible, porous structure and environmentally friendliness. The research developments of paper-based flexible supercapacitor electrode materials were reviewed, and also discussed challenges with future perspectives.

Key words paper-basing, flexibility, electrode material, supercapacitor

当今社会的飞速发展对能源供应与环境保护提出了更高的要求。新能源如风能、太阳能等利用日趋增长, 但这些新能源受自然条件的限制存在供电间歇性问题, 因而需要储能装置以保证供电稳定。超级电容器具有功率密度高、能量密度高、使用寿命长和环境友好等优点而成为储能器件研究的主要方向之一^[1-3]。人们对便携式电子产品柔性化的需求促进了柔性超级电容器的发展^[4-10]。纸因其柔韧、多孔、环保和廉价等特点在柔性超级电容器方面引起了广泛关注。笔者主要对纸基柔性电极材料的研究进展进行了归纳, 对其面临的问题与发展进行了分析探讨。

1 纸基超级电容器的结构

纸基柔性超级电容器主要以“三明治”(叠层)结构和“平面”(叉指)结构为主^[11-15]。超级电容器通常由电极、电解液、集流体和隔膜 4 部分组成。集流体在储能器件中具有承载电极材料同时提供电子通道的作用。铜和铝等金属箔纸是常用的集流体。纸基电极可以通过直接蒸发/溅射金属, 或涂布碳基导电材料(如石墨烯、碳纳米管等)而直接作为集流体, 从而使纸基电极具有良好的导电性, 无需额外使用金属集流体。

电极材料无疑是超级电容器的核心。纸基电极

基金项目: 安阳工学院博士科研启动基金(BSJ2018018); 吉林省教育厅科学技术研究项目(2016-307)

作者简介: 周嵬(1980-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为复合材料与储能器件领域。

联系人: 崔朝军(1974-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为储能材料与器件。

的导电性提高后,可利用电化学沉积或原位聚合等方法生长电化学活性材料,直接作为电极,而不需要引入导电剂和粘结剂。

电解质也是超级电容器的重要组成部分。理想的电解质应该具有良好的离子导电性、电子绝缘性,而且在电势窗口内具有良好的电化学稳定性。通常柔性超级电容器使用固态电解质,其中以聚合物凝胶研究最为广泛。聚合物凝胶电解质有柔性,同时兼具隔膜的作用,容易做成大面积的薄膜,而且具有与液体电解质接近的离子导电性。

2 纸基柔性电极的研究进展

制备纸基柔性电极首先要选择纸基底。目前商业用纸已有数百种之多,需要根据电容器的结构与电极材料选择合适的纸基底。孔隙率、表面粗糙度、强度、稳定性和成本等都是需要考虑的因素。目前造纸技术相当成熟,可以根据需要自制纸张^[16]。为了在去除纸内无电化学活性的添加剂的同时增加孔隙率,需要进行预处理,例如用 0.3mol/L 盐酸溶液进行浸泡^[17]。纸基柔性电极材料的制备方法主要分为以下几种。

2.1 印刷法

印刷法是一种在纸上制造柔性电子产品快捷且可量产的方法。纸基底粗糙的表面虽然有利于制造如超级电容器和锂离子电池等储能器件,但却不利于印刷。而这一问题可以通过表面处理或涂层来解决。印刷法的关键是选择并制作出合适的墨水。Hu 等^[18]在复印纸上涂覆单壁碳纳米管和银纳米线墨水,成功制作了碳纳米管导电纸和银纳米线导电纸,其薄层电阻分别约为 $10\Omega/\text{sq}$ 与 $1\Omega/\text{sq}$ 。碳纳米管纸电极的比电容达到 200F/g ,而且在经过 40000 次循环后比容量仅衰减 3%。此外这种碳纳米管导电纸也可用作集流体,负载其他电化学活性材料。相比塑料基底,纸基底与碳纳米管有更强的附着力,且无需去除碳纳米管墨水中的表面活性剂,这样不但简化了涂覆过程,而且大幅降低了生产成本。在此基础上,Hu 等^[19]在一页纸上制作了集成正、负极与隔膜的电容器。首先在纸的两面涂覆聚偏氟乙烯,这样可以防止碳纳米管透过纸内的孔隙导致短路;进而利用高速喷墨打印的方法打印单壁碳纳米管(SWCNT)薄膜。这种一体化薄膜超级电容器在 250kW/kg 的比功率下仍有 33F/g 的比容量。如此轻质的纸基超级电容器有望为纸基电子产品供电,推动全纸化电子产品的开发。

2.2 铅笔涂画法

铅笔芯是日常生活中最常用的石墨产品,由石墨粉与黏土构成。当铅笔在纸上划动,石墨粉发生剥离而粘在纸纤维上,因此可认为铅笔划痕是石墨薄层形成的导电膜。铅笔可以涂画任意的形状和图案,且这些划痕对化学物质、湿度和紫外线辐射等非常稳定^[20],十分适合作为电极材料。近年来这种铅笔涂画方法已用于制作柔性储能器件的电极,此外与其他材料制备技术结合可制作复合材料电极。2011 年,Zheng 等^[21]用石墨棒涂画的方式在纸上制作了电极。此种方法无需使用溶剂、简单易行。由于纸内的纤维大部分顺着长边方向定向排列,所以采用正交方向多次涂画的方法。第一次涂画时需顺着纤维的取向,这可防止纸表面磨损而导致的电导率大幅下降。这种纸电极的薄层电阻约为 $233\Omega/\text{sq}$ 。在两个涂画电极中间加入一张复印纸(作为隔膜)即可组装成一个水系全纸超级电容器。这种电极的面积比容量为 $1.13\text{mF}/\text{cm}^2$,在 15000 次循环后仍可保持初始容量的 90%;虽然循环稳定性良好,但面积比容量偏低。

2013 年,Yao 等^[17]结合铅笔涂画与电化学沉积方法在纸上制备了石墨/聚苯胺(PANI)复合材料电极,其化学稳定性良好、薄层电阻较小(约为 $32.3\Omega/\text{sq}$),而且面积比容量达到了 $355.6\text{mF}/\text{cm}^2$ 。利用聚乙烯醇(PVA)/ H_2SO_4 凝胶电解质组装的柔性固态超级电容器厚度只有 $219\mu\text{m}$,质量仅为 30.8mg 。经历 10000 次循环后容量仍可保持在初始容量的 83%左右。

使用非对称柔性纸基电极可以进一步提高超级电容器的性能。Feng 等^[22]首先用铅笔在纸上涂覆导电石墨层,之后通过电化学沉积法依次沉积金属镍和镍酸钴,最后与石墨/镍/活性碳电极组装成非对称超级电容器。由于采用了非对称电极,这种电容器具有 2V 的高工作电压,而体积能量密度高达 $2.48\text{mWh}/\text{cm}^3$ 。

2.3 原位聚合法

1976 年发现的导电聚合物因比容量大、导电性好、易于合成且成本低廉而成为一种重要的电极材料。几十年来,聚吡咯(PPy)、PANI、聚乙烯二氧噻吩(PEDOT)等导电聚合物在柔性储能器件方面受到了广泛关注^[23-24]。Yuan 等^[25]通过原位聚合法在纸基底上包覆了 PPy。PPy 纸为黑色,具有 $15\text{S}/\text{cm}$ 的高导电率。胶带粘贴实验结果表明 PPy 与纸基底之间存在良好的附着力。纸中纤维素表面的羟基

可与聚合物单体产生键合,进而通过原位聚合形成导电聚合物膜。这对于卷对卷生产和储能器件的稳定性有重要意义。PPy 纸电极的质量比电容高达 370F/g。利用 PVA/H₃PO₄ 凝胶作为电解质(隔膜),与 PPy 纸电极制成的对称柔性固态超级电容器的面积比电容达到了 0.42F/cm²;在 0.27W/cm³ 的功率密度下,能量密度达到了 1mWh/cm³。

2.4 抽滤法

抽滤法具有速度快且可量化生产等优点,是目前制备纸基柔性电极材料最常用的一种方法。由于具有三维多孔结构,纸可以用于过滤电极材料并使其覆盖在纤维表面进而成膜。抽滤法适合制备纸基碳材料电极^[26]。Weng 等^[27]通过抽滤法制备了石墨烯纸,其电阻率仅为 6Ω·cm,弯曲 1000 次后仅下降了 6%。石墨烯纸电极的质量比电容达到了 120F/g,且具有良好的循环稳定性,5000 次循环后的容量保持率超过了 99%。

2.5 物理/化学沉积法

纸基底上沉积金属膜可以令纸具有导电性。物理/化学沉积法虽然成本较高、不适合量产,但仍是沉积金属导电层的可靠方法。纸因表面粗糙而不适合作为基底直接进行薄膜沉积,而且纸基底与沉积的金属颗粒之间结合力很弱,但通过包覆聚合物可解决上述问题。Wang 等^[28]于 2013 年率先报道了纸基微型超级电容器。首先在相纸上沉积聚对二甲苯膜(防水兼绝缘的作用),进而利用掩模法沉积金叉指图案,最后通过电化学法沉积了 PANI-氧化锰复合材料。组成的固态叉指式超级电容器具有 94.73mF/cm² 的面积比电容和 6.3μWh/cm² 的面积比能量。这种超级电容器具有很好的柔性,有望在轻质、可穿戴、可折叠电子器件方面得到应用。

3 结语与展望

纸具有良好的柔性,轻质、价廉以及可再生等优点,其多孔结构与表面羟基保证了亲水性与键合能力,为电解质与导电材料复合提供了良好的基础。纸的多样性也为柔性电极材料的结构设计提供了更多的可能。纸基柔性电极材料在柔性储能器件方面大有可为,未来的研发重点在于:(1)改进纸基底的制造工艺,如在生产过程中加入导电剂以提高纸的导电性,调控孔隙率和孔隙大小,研发柔性电极材料专用的纸基底;(2)研究纸基底与导电涂层之间的作用关系;(3)研发新型的纸基柔性电极材料,提高电极材料的性能,拓展纸基柔性材料在柔性储能领域的应用。

参考文献

- [1] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nature Materials*, 2008, 7: 845-854.
- [2] Tan Y B, Lee J M. Graphene for supercapacitor applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 14814-14843.
- [3] 岳瑞瑞, 王会才, 刘霞平, 等. 可拉伸超级电容器碳基复合电极材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(21): 3580-3587.
- [4] 杨静, 刘艳君. 织物基柔性超级电容器电极材料的研究进展[J]. *棉纺织技术*, 2017, 45(10): 79-84.
- [5] Chen S, Xing W, Duan J, et al. Nanostructured morphology control for efficient supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 2941-2954.
- [6] Ko Y, Kwon M, Bae W K, et al. Flexible supercapacitor electrodes based on real metal-like cellulose papers [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 536.
- [7] Wang S, Dryfe R A W. Graphene oxide-assisted deposition of carbon nanotubes on carbon cloth as advanced binder-free electrodes for flexible supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 5279-5283.
- [8] 张希, 李廷鱼, 李朋伟, 等. 基于 TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 柔性超级电容器的性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(4): 89-92.
- [9] Cheng Y, Lu S, Zhang H, et al. Synergistic effects from graphene and carbon nanotubes enable flexible and robust electrodes for high-performance supercapacitors [J]. *Nano Letters*, 2012, 12: 4206-4211.
- [10] Sumboja A, Foo C Y, Wang X, et al. Large areal mass, flexible and free-standing reduced graphene oxide/manganese dioxide paper for asymmetric supercapacitor device [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 2809-2815.
- [11] Zhang Y Z, Wang Y, Cheng T, et al. Flexible supercapacitors based on paper substrates: a new paradigm for low-cost energy storage [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44: 5181-5199.
- [12] Guo R, Chen J, Yang B, et al. In-plane micro-supercapacitors for an integrated device on one piece of paper [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27: 1702394.
- [13] Liu W, Lu C, Li H, et al. Paper-based all-solid-state flexible micro-supercapacitors with ultra-high rate and rapid frequency response capabilities [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 3754-3764.
- [14] Huang H, Chu X, Su H, et al. Massively manufactured paper-based all-solid-state flexible micro-supercapacitors with sprayable MXene conductive inks [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 415: 1-7.
- [15] Ma Lina, Liu R, Niu H, et al. Flexible and freestanding electrode based on polypyrrole/graphene/bacterial cellulose paper for supercapacitor [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 137: 87-93.
- [16] Li S, Huang D, Yang J, et al. Freestanding bacterial cellulose-polypyrrole nanofibres paper electrodes for advanced energy storage devices [J]. *Nano Energy*, 2014, 9: 309-317.

(下转第 14 页)