

电沉积法制备聚(3,4-乙烯二氧噻吩)微米管 及其在柔性全固态超级电容器的应用

李会华¹ 葛 优¹ 朱红丽¹ 冯晓苗^{*1} 刘玉革^{*2}

(¹ 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 江苏省生物传感材料与技术重点实验室,
信息材料与纳米技术研究院; 江苏先进生物与化学制造协同创新中心; 南京邮电大学, 南京 210023)

(² 岭南师范学院化学化工学院, 湛江 524000)

摘要: 通过一步电沉积方法制备了不同的酸介质和表面活性剂掺杂的聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)微米管电极材料, 并用其来制备柔性的全固态对称超级电容器。同时探究了沉积时间对相同的酸介质和表面活性剂掺杂的 PEDOT 微米管电容性能的影响。最终产物的结构通过各种表征技术进行表征, 包括扫描电子显微镜(SEM)和 FT-IR 光谱。电化学结果表明, 用硫酸(H₂SO₄)和十二烷基硫酸钠(SDS)掺杂的 PEDOT 微米管的电容性能明显提升。用沉积时间为 600 s 的 PEDOT 微米管所制备的超级电容器的面积比电容在 10 mV·s⁻¹ 的扫速下达到 113.5 mF·cm⁻²。在不同的弯曲角度下, 该固态的对称超级电容器的面积比电容仍保持初始电容值的 93%, 表明其具有较高的柔性。此外, 在电流密度为 0.6 mA·cm⁻² 的条件下经过 2 000 次循环后, 其电容值几乎保持初始电容值的 95.5%, 显示出优异的循环稳定性。制备出来的柔性全固态超级电容器可点亮 LED 灯, 表明其能够满足电源的实际应用。

关键词: 电沉积; 固态; 柔性; 超级电容器

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)10-1799-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.231

Preparation by Electro-Deposition Method and Application in Flexible All-Solid-State Supercapacitors of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Microtubes

LI Hui-Hua¹ GE You¹ ZHU Hong-Li¹ FENG Xiao-Miao^{*1} LIU Yu-Ge^{*2}

(¹Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays & Jiangsu Key Laboratory for Biosensors,
Institute of Advanced Materials (IAM); Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM);
Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guangdong 524000, China)

Abstract: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) microtube electrodes doped with different acids and surfactants were obtained by one-step electrochemical deposition method and could be used for flexible and all-solid-state supercapacitors (SCs). We also investigated the effect of deposition time on the capacitance performance of PEDOT microtubes doped with the same acid medium and surfactant. The structures of the final product were characterized by different characterization techniques including scanning electron microscopy (SEM) and FT-IR spectra. The electrochemical results showed that the capacitance of PEDOT microtubes doped with sulfuric acid (H₂SO₄) and sodium dodecyl sulfate (SDS) could be improved significantly. The areal capacitance of the prepared supercapacitor with deposition time of 600 s could achieve to 113.5 mF·cm⁻² at the scan rate of 10 mV·s⁻¹. The areal capacitances under the different bending angles remained at 93% of initial capacitive value revealing that

收稿日期: 2018-04-16。收修改稿日期: 2018-07-14。

国家自然科学基金青年基金(No.21505155)资助项目。

*通信联系人。E-mail: iamxmifeng@njupt.edu.cn, liuyugehb@126.com

the supercapacitor had highly mechanical stability. In addition, it remained 95.5% of the initial capacitive value after 2 000 cycles at a current density of $0.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ showing its superior cycling stability. The prepared flexible all-solid-state supercapacitor can power a light-emitting-diode (LED) which meets the practical applications of micro-power supplies.

Keywords: electro-deposition; solid-state; flexible; supercapacitor

逐渐增加的环境问题和即将消耗殆尽的化石燃料激发了对可替代电化学储能和转换系统的研究,主要包括电池,燃料电池和超级电容器^[1-2]。其中,超级电容器(SCs)由于其独特的大功率性能,适当的能量密度和较长的寿命而引起了极大的关注,其弥合了电池与常规电解质电容器之间的差距^[3]。超级电容器由于具有高的灵活性和可折叠性,引起了相当大的关注,而且已广泛应用于数码相机、手机和混合动力电动汽车领域^[4]。目前,对柔性和便携式可穿戴电子设备的需求正在推动柔性能量转换装置和轻量电源的发展^[5-6]。作为一种新兴的储能装置,柔性固态超级电容器具有灵活性高、安全性好、体积小、功率密度高等诸多优点,在柔性和可穿戴电子领域具有很大的应用前景^[7]。

导电聚合物由于具有易于溶液处理、成本低、电化学稳定性好、氧化还原状态之间的可逆性高以及导电性好等显著的特性,已成为超级电容器的最有吸引力的候选材料^[8-9]。在导电聚合物中,PEDOT 由于导电性高和电化学稳定性好,已成为最有前景的赝电容电极材料^[10-11]。尽管与其他导电聚合物如聚苯胺($750 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)和聚吡咯($620 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)相比,其比电容(理论电容为 $210 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)较低,但通过一些方法可以对其进行优化。例如,已经有文献报道了用酸和表面活性剂掺杂的水性乳液来制备 PEDOT 电极,以及 3,4-亚乙基二氧噻吩(EDOT)单体通过化学聚合技术来优化性能^[12-14]。电化学沉积技术已经广泛用于制备 PEDOT,该技术能使其形成完美的管状结构,进一步改善其电容性能^[10,15]。这种没有有毒溶剂、还原剂和氧化剂的“绿色”方法简单、快速、环保。

本实验中,用 Au 修饰的聚碳酸酯(PC)膜作为模板,通过一步电沉积方法来制备不同的介质酸和表面活性剂掺杂的 PEDOT 微米管。该微米管可以直接用作对称的柔性全固态超级电容器的电极。首先将 85 nm 的金溅射在多孔膜的一侧以用作工作电极。然后通过恒压法将 PEDOT 直接沉积在多孔膜的另一侧,得到基于不同酸介质和表面活性剂掺

杂的 PEDOT 微米管电极材料。用聚乙烯醇(PVA)/ H_3PO_4 作粘合剂和固态电解质来构建超级电容器。所制备的超级电容器面积比电容可达到 $113.5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。2 000 次循环后,其电容值几乎保持初始电容值的 95.5%,显示出优异的循环稳定性。制备出来的柔性全固态超级电容器可以点亮 LED 灯。凭借显著的性能,该设备可以成为柔性和便携式/可穿戴电子设备能量存储系统的最有前景的候选者。

1 实验部分

1.1 实验材料

无机聚碳酸酯(PC)膜购自密理博公司。EDOT 单体购自阿拉丁工业公司。聚(对苯乙烯磺酸钠)(PSS)购自利昂科技有限公司。高氯酸(HClO_4)购自上海金路化工有限公司。硝酸钾(KNO_3)购自中药集团化学试剂有限公司。十二烷基硫酸钠(SDS)和硫酸(H_2SO_4)购自上海灵峰化学试剂有限公司。所有试剂和溶剂均为分析纯,无需进一步处理即可使用。

1.2 制备用不同的酸性介质和表面活性剂掺杂的 PEDOT 微米管电极

在薄 PC 膜上用电子束蒸发系统蒸镀 85 nm 的金作为集电器。在含有 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDOT, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 (或 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4), $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PSS(或 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS) 和 $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 的电解质溶液中,在 1.0 V 下的电压下,通过恒电位沉积法沉积 500 s 来制备用不同的酸介质和表面活性剂掺杂的 PEDOT 微米管电极 (PEDOT/ HClO_4 , PEDOT/PSS/ HClO_4 , PEDOT/SDS/ HClO_4 , PEDOT/ H_2SO_4 , PEDOT/PSS/ H_2SO_4 和 PEDOT/SDS/ H_2SO_4)。在电沉积过程中,使用 Au/PC 膜作为工作电极,分别使用饱和甘汞电极(SCE)和铂丝作为参比电极和对电极。电沉积完成之后,将 PEDOT 微米管膜放在室温下进行干燥。

1.3 电沉积不同时间来制备 PEDOT/SDS/ H_2SO_4 微米管电极

用含有 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDOT, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS 和 $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 的电解质溶

液中,在 1.0 V 的电压下,通过恒电位电沉积法沉积不同时间 (500、600 和 700 s) 来制备 PEDOT/SDS/ H_2SO_4 微米管。在电沉积过程中,使用 Au/PC 膜作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)和铂片分别用来作为参比电极和对电极。电沉积完成之后,将 PEDOT 微米管膜放在室温下进行干燥。

1.4 制备柔性全固态超级电容器

通过以下方法制备凝胶电解质:首先,将 1 g H_3PO_4 和 1 g 聚乙烯醇(PVA)粉末加入到 10 mL 去离子水中,然后在剧烈搅拌下加热至 85 $^{\circ}\text{C}$,直至溶液变得均一和透明。冷却至室温后,将 PEDOT 微米管膜切割成具有相同形状和尺寸的 2 个电极,将 PVA/ H_3PO_4 凝胶电解质均匀的涂抹在上面,然后将它们安装到柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底上来组装成全固态双层超级电容器。PVA/ H_3PO_4 凝胶既用作固态电解质又可用作分离器。

1.5 材料表征

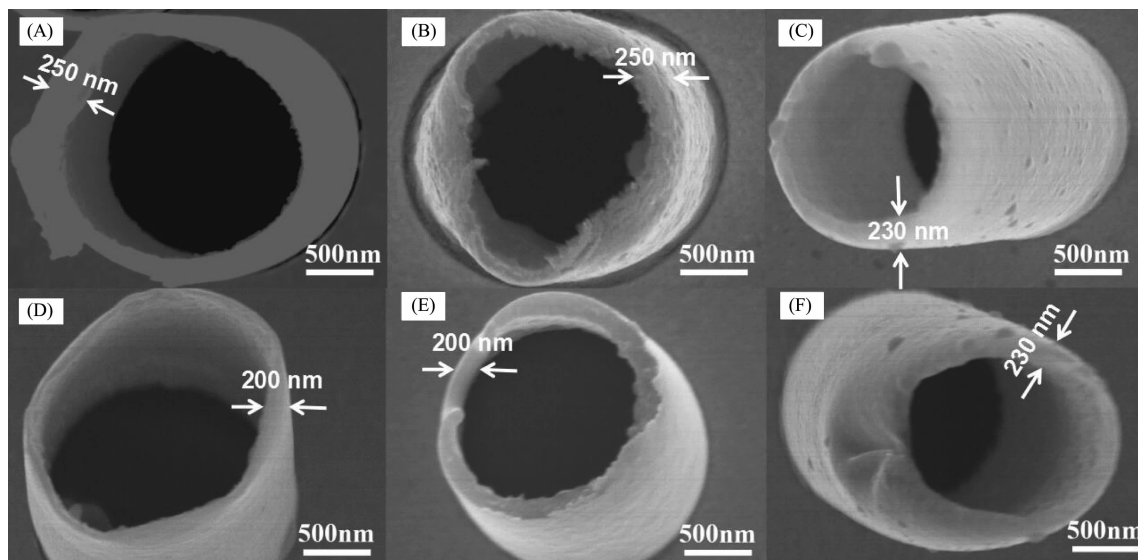
PEDOT 微米管的形貌通过扫描电子显微镜(SEM,S-4800)观察,其工作电压为 5.0 kV。所得产物的组成成分使用 KBr 压片法傅立叶变换光谱仪(FT-IR,a Bruker model VECTOR22)获得。样品的电化学性能,在 CHI660C 电化学工作站(Chenhua,上海,中国)上进行测试。将所制备的膜切割成 0.4 cm $\times$ 1.5 cm 的形状。通过电化学阻抗谱(EIS),循环伏安图(CV)和恒电流充-放电(GCD)来评估超级电容器的电化学性

能。所有测量在室温下采用 -0.2~0.8 V 的电位窗口。

2 结果与讨论

以 Au 修饰的 PC 膜为模板,采用一步电沉积方法制备了不同酸介质和表面活性剂掺杂的 PEDOT 微米管。图 1 是具有相同沉积时间、相同放大倍率的不同酸介质和表面活性剂掺杂的 PEDOT 微米管的 SEM 图。从图中可以看出,所得到的 PEDOT 微米管在相同的沉积时间下管的厚度几乎是相同的。图 1(A~C)和(D~F)分别是用 HClO_4 和 H_2SO_4 做介质,用不同表面活性剂掺杂的 PEDOT 一维微米管的形貌。从图中可以看出,所得到的 PEDOT 微米管显示出了完美的管状结构。对于微米管,已经有报道证明沿着平行于微米管取向的离子扩散非常快^[9],离子扩散的速度几乎可以达到与在大部分电解质中相同的速度。同时,微米管可以降低电解质渗透/扩散的电阻。

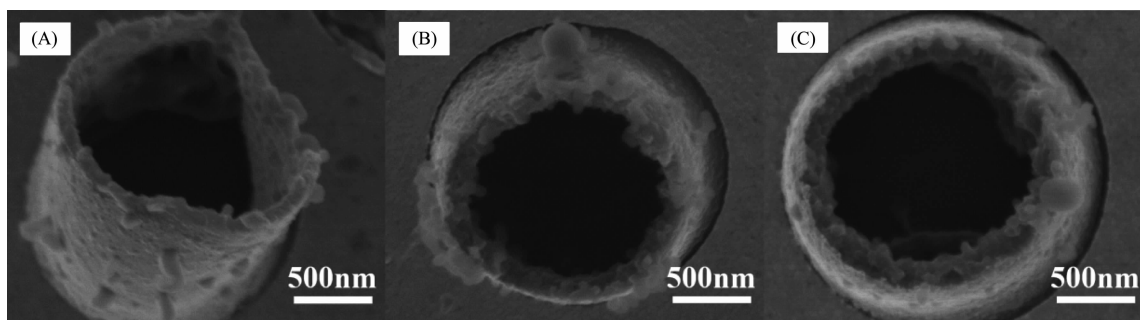
图 2 是在 Au/PC 膜上分别沉积不同时间(500、600 和 700 s) 制备的 PEDOT/SDS/ H_2SO_4 微米管的 SEM 图(工作电压为 3.0 kV)。PEDOT 微米管的厚度随着沉积时间 (从 500 s 增加到 600 s) 的增加而增加,当沉积时间从 600 s 增加到 700 s 时,PEDOT 微米管的厚度几乎没有变化。众所周知,当微米管壁堆积密集时,不能为电子传输提供有效的途径,电化学性能将会降低。



(A) PEDOT/ HClO_4 , (B) PEDOT/PSS/ HClO_4 , (C) PEDOT/SDS/ HClO_4 , (D) PEDOT/ H_2SO_4 ,
(E) PEDOT/PSS/ H_2SO_4 and (F) PEDOT/SDS/ H_2SO_4

图 1 样品的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of the samples



(A) 500 s, (B) 600 s, (C) 700 s

图 2 在 Au/PC 膜上分别沉积不同时间的 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 的扫描电镜图Fig.2 SEM images for PEDOT/SDS/H₂SO₄ deposited on Au/PC membrane with different deposition times

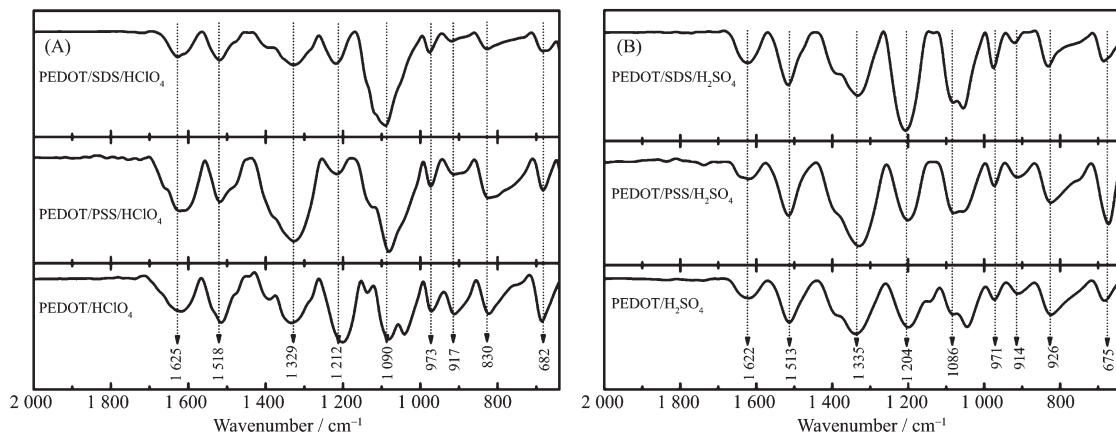
图 3A 和 3B 分别是用 HClO₄ 和 H₂SO₄ 做酸介质, 用不同表面活性剂掺杂的 PEDOT 微米管的红外吸收光谱图。在图 3A 中 682、830 和 973 cm⁻¹ 处的峰归属于噻吩环上的 C-S 键的振动^[17]。1 212 和 1 090 cm⁻¹ 处的峰归属于亚乙二氧基的拉伸振动, 917 cm⁻¹ 附近的峰是由于亚乙二氧环变形振动引起的。在 1 625、1 518 和 1 329 cm⁻¹ 处的峰归因于噻吩环中 C-C 和 C=C 的拉伸振动。图 3B 中的特征峰和图 3A 中的特征峰基本一致。这些结果与 PEDOT 的特征基团相符, 表明 PEDOT 已经成功沉积在 Au/PC 膜上。

为了对比不同酸介质和表面活性剂掺杂的 PEDOT 微米管电极用作固态超级电容器的电化学性能, 将两片 PEDOT 微米管薄膜切割成相同形状, 滴加 PVA/H₃PO₄ 凝胶电解质, 以构建固态超级电容器。图 4A 是用 HClO₄ 做酸介质, 用不同的表面活性剂掺杂的 PEDOT 微米管电极在 500 mV·s⁻¹ 的扫描

速度下, -0.2~0.8 V 的电位窗口下的 CV 曲线。从图中可以看出 PEDOT/HClO₄, PEDOT/PSS/HClO₄ 和 PEDOT/SDS/HClO 样品的 CV 曲线具有类矩形形状, 表示具有理想的双电层电容行为和快速充放电过程的特性^[18]。3 种样品的面积比电容(C_s)可以根据下式由 CV 曲线计算得到^[19]:

$$C_s = \left(\int IdV \right) / (S \Delta V v) \quad (1)$$

其中 I 表示电流密度(mA·cm⁻²), V 是电压(V), v 是扫描速率(mV·s⁻¹), S 是活性电极材料的面积(cm²), ΔV 是电位窗口(V)。图 4B 是根据公式(1)计算得出的 3 种样品在不同扫速下的面积比电容。由图 4B 可知在 HClO₄ 做酸介质的条件下, 用 SDS 掺杂的 PEDOT 微米管的面积比电容要高于未加表面活性剂和用 PSS 掺杂的面积比电容。EDOT 单体是微溶于水的, 分子的氧化电位接近或高于析出电位, 而且在电沉积过程中迅速反应的噻吩阳离子自由基

图 3 (A) PEDOT/SDS/HClO₄, PEDOT/PSS/HClO₄, PEDOT/HClO₄ 和(B) PEDOT/SDS/H₂SO₄, PEDOT/PSS/H₂SO₄, PEDOT/H₂SO₄ 的红外光谱图Fig.3 (A) FTIR spectra of PEDOT/SDS/HClO₄, PEDOT/PSS/HClO₄ and PEDOT/HClO₄, and (B) PEDOT/SDS/H₂SO₄, PEDOT/PSS/H₂SO₄ and PEDOT/H₂SO₄

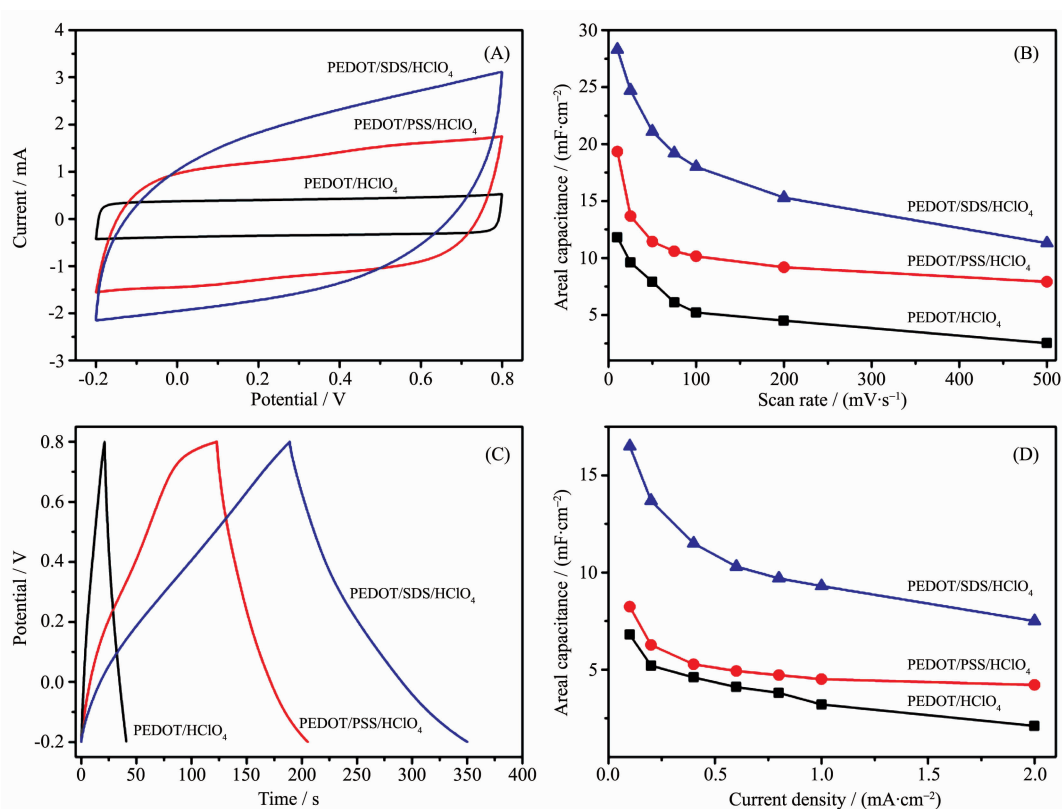


图 4 PEDOT/HClO₄, PEDOT/PSS/HClO₄ 和 PEDOT/SDS/HClO₄ 在 500 mV·s⁻¹ 的扫描速率下的(A)循环伏安曲线和 (B) 循环伏安曲线对应的面积比电容; PEDOT/HClO₄, PEDOT/PSS/HClO₄ 和 PEDOT/SDS/HClO₄ 在 0.1 mA·cm⁻² 的电流密度下的(C) 恒电流充-放电曲线和(D) 恒电流充-放电对应的面积比电容

Fig.4 (A) Cyclic voltammograms and (B) areal capacitances of PEDOT/HClO₄, PEDOT/PSS/HClO₄ and PEDOT/SDS/HClO₄ at a scan rate of 500 mV·s⁻¹; (C) Galvanostatic charge-discharge curves and (D) areal capacitances of PEDOT/HClO₄, PEDOT/PSS/HClO₄ and PEDOT/SDS/HClO₄ at a current density of 0.1 mA·cm⁻²

会受到水的抑制。因此,阴离子表面活性剂 SDS 加入到 EDOT 单体的水溶液中,单体的溶解度会明显增加,而且其氧化电位会降低^[13]。图 4C 是在 0.1 mA·cm⁻² 的电流密度下 3 个样品的恒电流充-放电曲线,可以看出这些样品的充电曲线几乎与其相应的放电曲线对称,证明该电极具有较高的可逆性^[20]。3 种样品在不同电流密度下的面积比电容(C_s)使用以下等式进行计算^[21]

$$C_s = It / (S \Delta V) \quad (2)$$

其中 I 是恒定放电电流(A), ΔV 是电位窗口(V), t 是放电时间(s), S 是活性电极材料的面积(cm²)。图 4D 是根据式(2)计算得出的不同电流密度下 3 种样品的面积比电容。由结果可知在 HClO₄ 做酸介质的条件下,用 SDS 掺杂的 PEDOT 微米管的面积比电容要高于未加表面活性剂和用 PSS 掺杂的面积比电容,此结果与 CV 测试结果一致,证明在 HClO₄ 做酸介质的条件下,用 SDS 掺杂的 PEDOT 微米管,可以

有效的提高其电化学性能。

图 5A 是用 H₂SO₄ 做酸介质,分别用不同的表面活性剂(PSS 和 SDS)掺杂的 PEDOT 微米管电极在电位窗口为 -0.2~0.8 V,扫描速度为 500 mV·s⁻¹ 下的 CV 曲线。从图中可以看出 PEDOT/H₂SO₄, PEDOT/PSS/H₂SO₄ 和 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 样品的 CV 曲线同样具有类矩形形状。3 种样品的面积比电容(C_s)根据式(1)由 CV 曲线计算得到(图 5B)。可以看出在 H₂SO₄ 做酸介质的条件下,同样是用 SDS 表面活性剂掺杂的 PEDOT 微米管的面积比电容高于未加表面活性剂和用 PSS 掺杂的。此结果与用 HClO₄ 做酸介质是一致的。图 5C 是在 0.1 mA·cm⁻² 的电流密度下 3 个样品的恒电流充-放电曲线,这些样品的充放电曲线几乎是保持对称的,证明该电极具有较高的可逆性。不同电流密度下的面积比电容(C_s)使用式(2)进行计算得到(图 5D)。该结果和 CV 测试结果保持一致,证明在 H₂SO₄ 做酸介质的条件下,用

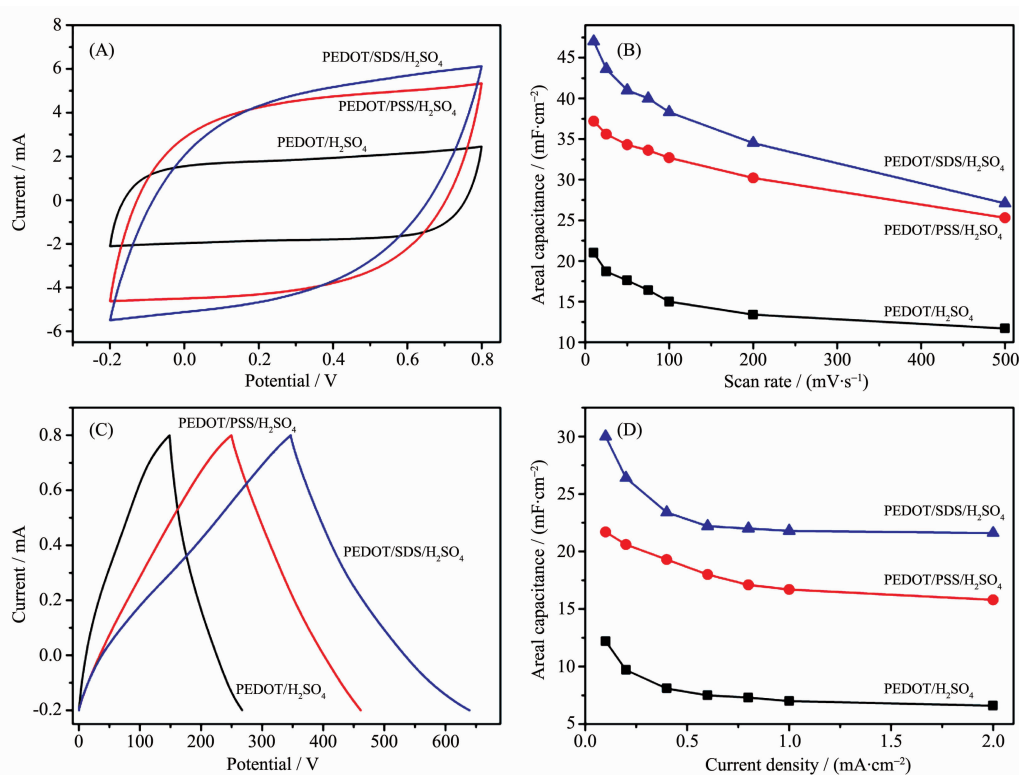


图 5 PEDOT/H₂SO₄, PEDOT/PSS/H₂SO₄ 和 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 在 500 mV·s⁻¹ 的扫描速率下的(A) 循环伏安曲线和 (B) 循环伏安曲线对应的面积比电容; PEDOT/H₂SO₄, PEDOT/PSS/H₂SO₄ 和 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 在 0.1 mA·cm⁻² 的电流密度下的(C) 恒电流充-放电曲线和(D) 恒电流充-放电对应的面积比电容

Fig.5 (A) Cyclic voltammograms and (B) areal capacitances of PEDOT/H₂SO₄, PEDOT/PSS/H₂SO₄ and PEDOT/SDS/H₂SO₄ at a scan rate of 500 mV·s⁻¹; (C) Galvanostatic charge-discharge curves and (D) areal capacitances of PEDOT/H₂SO₄, PEDOT/PSS/H₂SO₄ and PEDOT/SDS/H₂SO₄ at a current density of 0.1 mA·cm⁻²

SDS 掺杂 PEDOT 微米管, 可以更高程度的提高其电化学性能。

根据以上实验结果可以看出, 用表面活性剂 SDS 掺杂的 PEDOT 微米管电极的电化学性能要优于用 PSS 掺杂的。因此, 我们进一步探究了用 SDS 做表面活性剂时使用不同的酸介质掺杂的 PEDOT 微米管的电化学性能。图 6A 和 6B 分别是 PEDOT/SDS/HClO₄ 和 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 的 CV 曲线和恒电流充-放电曲线, 可以看出 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 的性能远远优于 PEDOT/SDS/HClO₄。因为硫酸能够增加 EDOT 单体的溶解性, 使其在水中能够充分溶解。电化学阻抗(EIS)的测试频率为 100 kHz~0.01 Hz, 振幅为 5 mV(图 6C)。阻抗图包括低频区域的斜线和高频区域的半圆, 二者分别对应的是电极内部的离子传输过程和电荷转移的过程^[22]。在高频处的 X 轴截距为电解质的电阻特性(R_b), 在低频处的 X 轴截距为 $R_b + W$ (W 为 Warburg 阻抗), 从图 6C 中可看出 b 曲线的 Warburg 阻抗更小, 故 PEDOT/SDS/H₂SO₄

具有更低的离子传输阻抗。PEDOT/SDS/HClO₄ 因具有较大的半圆弧而具有较大的电荷转移阻抗。以上结果都充分证明用硫酸和 SDS 掺杂的 PEDOT 微米管具有更好的电容性。

根据以上结果, 以 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 为例, 进而探究了沉积时间对其电化学性能的影响。图 7A 是沉积时间为 500、600 和 700 s 的 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 微米管电极在 500 mV·s⁻¹ 的扫描速率下, 电位窗口为 -0.2~0.8 V 的 CV 曲线, 这些曲线具有理想矩形形状, 表示电极具有优异的性能。具有不同沉积时间的 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 微米管电极在不同扫描速率下的面积比电容(C_s)通过 CV 曲线由式(1)计算得到, 如图 7B。可以看出随着沉积时间的增加, 面积比电容先增加后减小。且在 10 mV·s⁻¹ 的扫描速率下面积比电容达到最大 113.5 mF·cm⁻²。沉积时间为 700 s 的 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 微米管电极的面积比电容低于沉积时间为 600 s 的面积比电容。因为随着沉积时间的增加, PEDOT 微米管的质量逐渐

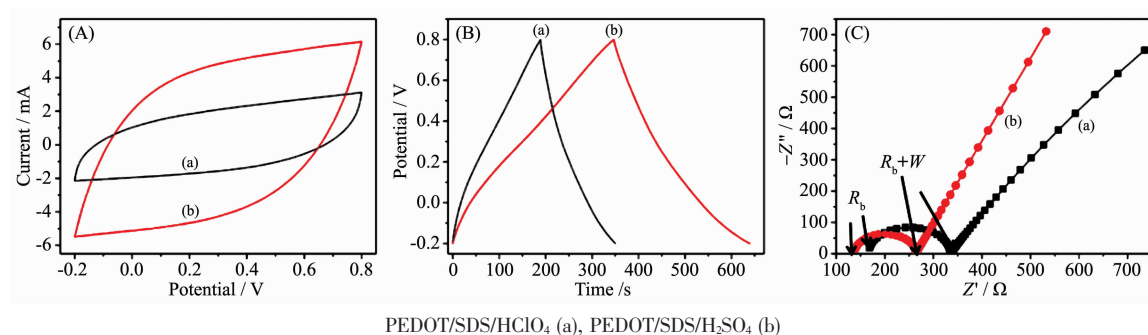


图 6 (A) 扫描速率为 $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线; (B) 电流密度为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的恒电流充-放电曲线; (C) 交流阻抗图
Fig.6 (A) Cyclic voltammetry curves at a scan rate of $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (B) Galvanostatic charge-discharge curves at a current density of $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; (C) Nyquist plots

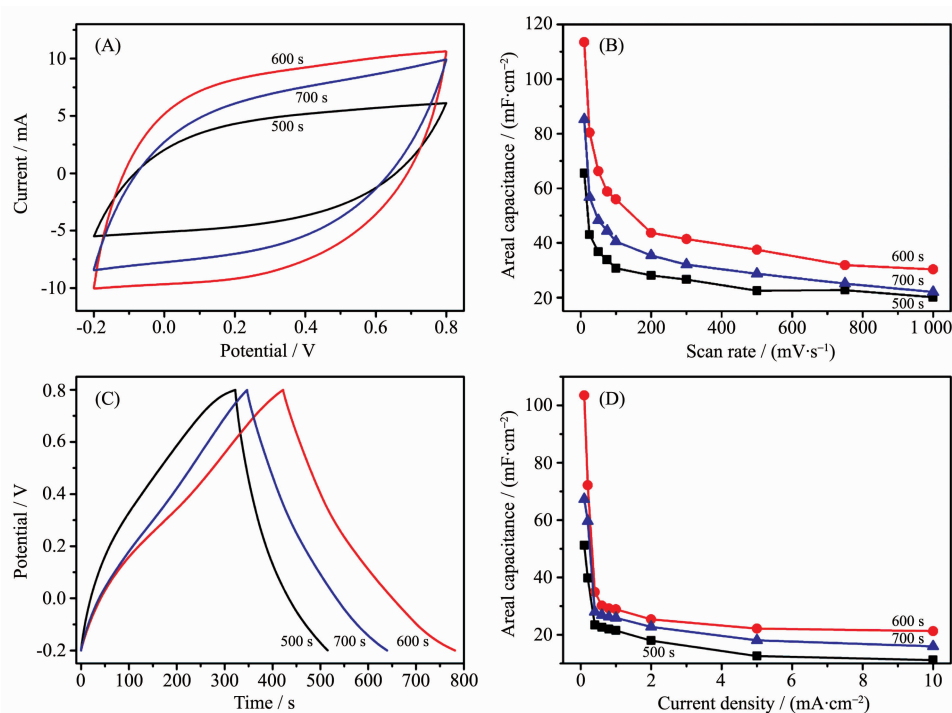


图 7 沉积时间为 500、600 和 700 s 的 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 微米管电极在 $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下的(A) 循环伏安曲线和 (B) 面积比电容; 沉积时间为 500、600 和 700 s 的 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 微米管电极在 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的(C) 恒电流充-放电曲线和(D) 面积比电容

Fig.7 (A) Cyclic voltammetry curves and (B) areal capacitances with respect to different deposition times of 500, 600 and 700 s at a scan rate of $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (C) Galvanostatic charge-discharge curves and (D) real capacitances of the PEDOT/SDS/H₂SO₄ nanotubes-based electrode at a current density of $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ with different deposition times of 500, 600 and 700 s

增加,而且壁厚先逐渐增加后几乎保持不变。适当厚度的 PEDOT 微米管具有良好的电化学性能,而过多的数量和过厚的 PEDOT 层将减弱离子扩散速度进而导致电容性能变弱。图 7C 是在 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下具有不同沉积时间的 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 微米管电极的恒电流充-放电曲线。PEDOT/SDS/H₂SO₄ 微米管电极的充放电曲线几乎对称,证明该超级电容器具有比较高的可逆性。不同电流密度下具有不同沉积时间的 PEDOT/SDS/H₂SO₄ 微米

管电极的面积比电容(C_s)使用式(2)计算,如图 7D。可以看出,沉积时间为 600 s 时面积比电容达到最大,与 CV 测试的结果一致。在以下研究中,PEDOT/SDS/H₂SO₄-600 作为用于研究柔性全固态超级电容器电极材料应用的例子。

图 8A 是在 $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下,在不同的弯曲角度下 PEDOT/SDS/H₂SO₄-600 电极的 CV 曲线。柔性电极材料在不同弯曲角度下的曲线几乎重合,而且当弯曲角度达到 180° 时曲线的形状基本没

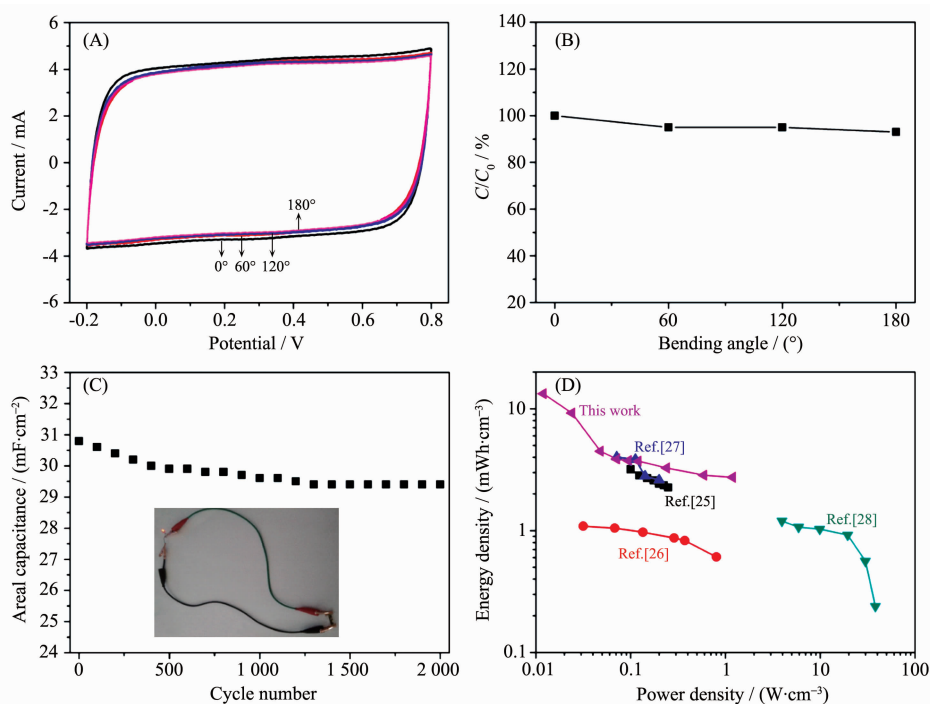


图 8 在 $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下, 在不同弯曲状态下 PEDOT/SDS/ H_2SO_4 -600 电极的(A) CV 曲线和(B) 面积比电容 (C_0 是初始面积电容值, C 是不同弯曲状态下的面积比电容); (C) PEDOT/SDS/ H_2SO_4 -600 微米管器件在电流密度为 $0.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下经过 2 000 次循环获得的循环稳定性图, 插图为由该器件点亮的 LED 灯; (D) PEDOT/SDS/ H_2SO_4 -600 的 Ragone 图

Fig.8 (A) CV curves (B) areal capacitance of the PEDOT/SDS/ H_2SO_4 -600 under different bending states (0° , 60° , 120° and 180°) collected at a scan rate of $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (C_0 is the initial areal capacitance, C is the areal capacitances under different bending condition); (C) Cycling stability of the PEDOT/SDS/ H_2SO_4 -600 upon charging/discharging at a current density of $0.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, inset is an LED driven by the tandem PEDOT/SDS/ H_2SO_4 -600 nanotubes; (D) Ragone graph of PEDOT/SDS/ H_2SO_4 -600

有变化。图 8B 是根据式(1)计算的 PEDOT/SDS/ H_2SO_4 -600 电极在不同弯曲角度下的面积比电容。从图中可以看出, 在接近 180° 的弯曲角度下, 面积比电容仍然保持初始值的 93%, 表明制备的对称全固态超级电容器具有高度柔韧性。为了进一步证明该器件是有前景的能量存储装置之一, 我们进行了循环稳定性测试。图 8C 是 PEDOT/SDS/ H_2SO_4 -600 电极在 $0.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒定电流密度下进行的 2 000 次循环充-放电测试。从图中可以看出, 经过 2 000 次循环后面积比电容保持初始比电容值的 95.5%, 表明该器件具有优异的长期循环稳定性。为了探究该器件在柔性能量存储中的实际应用, 器件在 2.5 V 的电压下充电 70 s 后可以成功点亮红色 LED 灯(最低工作电压为 1.5 V), 如图 8C 中的插图所示。PEDOT/SDS/ H_2SO_4 -600 柔性全固态对称的超级电容器放电体积能量密度 $W(\text{mWh} \cdot \text{cm}^{-3})$ 和功率密度 $P(\text{W} \cdot \text{cm}^{-3})$ 是实际应用的重要参数, 可以根据

以下等式由 GCD 曲线计算得到^[23-24]:

$$W = 0.5C(\Delta E)^2 / (3600V) \quad (3)$$

$$P = W / (\Delta t V) \quad (4)$$

其中 C 是器件的总电容, 其值可以通过式(2)计算, ΔE 是器件的工作电压, V 是 Pedot 微米管正负电极的总体积, Δt 是放电时间。图 8D 是描述该装置能量和功率密度之间关系的 Ragone 图。从图中可以看出, 在 $0.012 \sim 1.19 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的功率密度范围内, 能量密度在 $13.31 \sim 2.74 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间变化, 这要高于其他报道下的柔性全固态对称的能量存储装置^[25-28]。

3 结 论

通过一步模板电沉积方法制备出用不同酸介质和表面活性剂掺杂的 PEDOT 微米管电极。所得的 PEDOT 具有完美的管状结构, 可用于超级电容器电极材料。电化学结果显示, 该柔性全固态超级电容器在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下最大的面积比

电容为 $113.5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在不同的弯曲角度下,面积比电容仍保持初始电容值的 93%,该电容器在经过 2 000 次循环后面积比电容保持其初始电容值的 95.5%,表明其具有较好的稳定性和柔性。充电后可以点亮红色 LED 灯,表明其在柔性能量存储装置领域具有实际应用价值。为制备其他柔性全固态、便携式能量储存装置提供了一种简单、成本低、无污染和可行性高的制备方法。

参考文献:

- [1] Aricò A S, Bruce P, Scrosati B, et al. *Nat. Mater.*, **2005**,**4**(5): 366-377
- [2] Lu Q Q, Wang X Y, Cao J, et al. *Energy Storage Mater.*, **2017**,**8**:77-84
- [3] Simon P, Gogotsi Y. *Nat. Mater.*, **2008**,**7**(11):845-854
- [4] Miller J R, Simon P. *Science*, **2008**,**321**(5889):651-652
- [5] Pushparaj V L, Shaijumon M M, Kumar A, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2007**,**104**(34):13574-13577
- [6] Shi S, Xu C J, Yang C, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**:2598-2604
- [7] Chen T, Dai L M. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(28):10756-10775
- [8] D'Arcy J M, El-Kady M F, Khine P P, et al. *ACS Nano*, **2014**,**8**(2):1500-1510
- [9] Österholm A M, Shen D E, Dyer A L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**(24):13432-13440
- [10] Pandey G, Rastogi A, Westgate C R. *J. Power Sources*, **2014**, **245**:857-865
- [11] Hsu Y K, Chen Y C, Lin Y G, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **242**:718-724
- [12] Tsakova V, Winkels S, Schultze J. *Electrochim. Acta*, **2001**, **46**(5):759-768
- [13] Patra S, Munichandraiah N. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**,**106** (2):1160-1171
- [14] Li W K, Chen J, Zhao J J, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:800-803
- [15] Anothumakkool B, Bhange S N, Badiger M V, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**(11):5944-5952
- [16] Wang Z L, He X J, Ye S H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(1):642-647
- [17] Selvaganesh S V, Mathiyarasu J, Phani K L N, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2007**,**2**(11):546-549
- [18] Xu H H, Hu X L, Sun Y M, et al. *Nano Res.*, **2014**,**8**(4): 1148-1158
- [19] Chen Y Q, Zhang X N, Xie Z P. *ACS Nano*, **2015**,**9**(8):8054-8063
- [20] Chen S, Zhu J W, Wang X. *ACS Nano*, **2010**,**4**(10):6212-6218
- [21] Wu L X, Li R Z, Guo J L, et al. *AIP Adv.*, **2013**,**3**(8):082129-082133
- [22] Chen W, Rakhi R B, Hu L B, et al. *Nano Lett.*, **2011**,**11** (12):5165-5172
- [23] Hu H B, Zhang K, Li S X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2** (48):20916-20922
- [24] Zhao J, Lai H W, Lyu Z Y, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**(23): 3541-3545
- [25] Xie Y B, Du H X, Xia C. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**,**204**:163-172
- [26] Yang H L, Xu H H, Li M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(3):1774-1779
- [27] Sun J F, Huang Y, Fu C X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(38):14877-14883
- [28] Lee J A, Shin M K, Kim S H, et al. *Nat. Commun.*, **2013**,**4**: 1970-1977