

柔性共面超级电容器电极印制及性能

李亚玲, 李泽涛, 王欣, 何倩倩, 于超, 李路海

北京印刷学院, 北京市印刷电子工程技术研究中心, 北京 102600

摘要 柔性全固态超级电容器作为便携式、可穿戴电子的储备电源备受青睐。利用印刷电子大面积、柔性化的独特优势可大大简化柔性电极的制作工艺, 以活性炭为活性材料配制油墨, 并结合导电银浆, 采用丝网印刷方式套印制作了柔性超级电容器电极, 并将 PVA-H₂SO₄ 凝胶作为电解质涂覆在活性电极上组装成柔性共面超级电容器, 测试其电化学性能。结果表明, 丝印柔性超级电容器电极可成功应用于柔性共面超级电容器。当采用 PVA-H₂SO₄ 凝胶作为电解质时工作电压可达 0.8 V。当充放电电流为 0.2 mA 时, 柔性共面超级电容器的面积比电容达到 18 mF·cm⁻²。

关键词 活性炭; 全固态; 印刷电子; 超级电容器

超级电容器是一种主要依靠双电层和氧化还原赝电容电荷储存电能的新型储能装置, 具有功率密度高、循环稳定性好、充放电速度快的优点, 从而受到广泛关注。目前, 超级电容器已被广泛应用于移动通信、新能源汽车、便携式可穿戴电子领域。超级电容器由集电极、活性电极、电解质和隔膜组成。为了提高超级电容器的能量密度, 多数研究集中在 2 个方面, 一是提高活性电极材料的比电容, 另一个是扩展电解质的工作电压范围。超级电容器活性电极材料的研究甚是广泛, 包括碳材料^[1-3]、过渡金属氧化物^[4-5]、过渡金属氢氧化物^[6-7]、硫化物^[8]、导电高分子及其复合材料^[9], 通过材料的微观结构设计^[10]、制备方法等手段, 增大比表面积和多孔性, 从而提高活性电极材料的比电容。在电解质研究方面, 具有高工作电压窗口的离子液体^[11-12]、有机电解质也得到广泛关注。

随着印刷电子技术的发展^[13-16], 柔性超级电容器^[17-21]因具有柔性、超薄甚至透明特性而备受青睐, 微型超级电容器^[22-24]也应运而生, 在超级电容器结构设计方面开展的工作^[25-27]报道较少, 微型超级电容器电极的制作工艺相对复杂^[28-31], 本研究利用印刷电子柔性化、大面积、易于实现产业化的特点, 将印刷与新能源领域相融合。采用球磨机球磨的方式制作了活性炭储能油墨, 并将银浆和活性炭油墨相结合, 采用印刷方式套印制作了柔性超级电容器电极, 以聚乙烯醇-硫酸 (PVA-H₂SO₄) 固态凝胶为电解质, 组装了柔性共面超级电容器, 并进行电极形貌以及器件电化学性能测试, 整个工艺可行, 制作过程简单, 为超级电容器、电池、压力传感器等柔性器件的电极制作提供了一种便捷的方法。

1 实验研究

1.1 材料及设备

超级电容器活性炭 (TF-B520, 上海汇合科技投资管理有限公司), 乙炔黑 (天津亿博瑞化工有限公司), 聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF, HSV900, 法国阿科玛), 氮甲基吡咯烷酮 (1-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司), 导电银浆 (BY-2000, 上海宝银电子材料有限公司), 硫酸 (国药集团化学试剂有限公司), 聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA-124, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司), 聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜 (polyethylene terephthalate, PET, 单面厚度 100 μm 的亲水涂层, 中国乐凯胶片集团公司), 流变仪 (ARES, 美国 TA 公司), 半自动丝印机 (OS-300FV, 欧莱特印刷机械工业有限公司), 刮板细度计 (PU2411, 上海普申化工机械有限公司), 球磨机 (PM 0.4L, 卓的仪器设备 (上海) 有限公司), 激光共聚焦显微镜 (VK-S105, 日本基恩士有限公司), 电化学工作站 (AUTOLAB PGSTAT 302N, 瑞士万通中国有限公司)。

1.2 电极设计

利用 Adobe Illustrator 软件进行柔性共面超级电容器电极设计, 电极分为活性电极和集电极两部分。活性电极、集电极以及两电极套印后形成的柔性共面超级电容器电极示意如图 1 所示。

其中, 活性电极图形由 22 条长 27 mm 和宽 3 mm 的横线条组成, 线条最小间距为 0.5 mm, 活性电极总宽度为 31 mm, 如图 1(a) 所示。集电极图形由 2 条长 65.59 mm 和宽 5 mm 的

收稿日期: 2017-05-24; 修回日期: 2017-07-21

基金项目: 北京市教委 2011 绿色印刷出版技术协同创新中心建设项目 (04190117029/002); 北京市教委面上项目 (KM201710015009); 北京印刷学院科技一般项目 (Eb201602); 北京高等学校高水平人才交叉培养“实培计划”项目; 印刷电子技术与工程学科建设项目 (21090117001, 04190117029/002)

作者简介: 李亚玲, 副教授, 研究方向为纳米材料油墨化及应用, 电子信箱: liyalin@bigc.edu.cn; 李路海 (通信作者), 教授, 研究方向为印刷电子, 电子信箱: liluhai@bigc.edu.cn

引用格式: 李亚玲, 李泽涛, 王欣, 等. 柔性共面超级电容器电极印制及性能[J]. 科技导报, 2017, 35(17): 58-62; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.17.007

竖线条组成,最小间距为29 mm,如图1(b)所示。两电极经过套印后形成的电极示意图如图1(c)所示。集电极的长度可以根据需要进行调节。

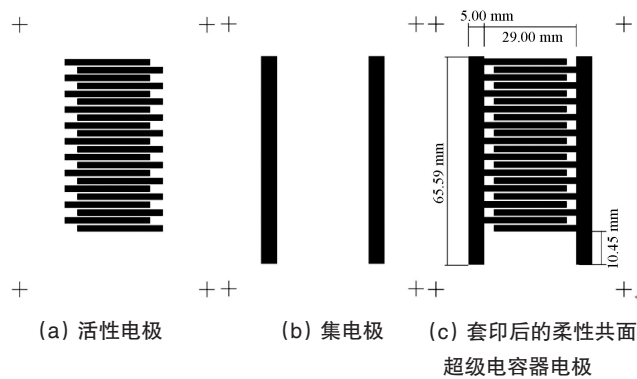


图1 柔性共面超级电容器电极示意

Fig. 1 Scheme of the flexible in-plane supercapacitor electrode

1.3 活性炭油墨制备

称取活性炭6 g, PVDF 0.75 g, 乙炔黑 0.75 g, 放入50 mL的氧化锆材质的研磨罐中, NMP的加入量为油墨配方总质量80%, 加入不同粒径组合的锆珠, 在行星式球磨机中研磨6 h, 配制活性炭油墨。

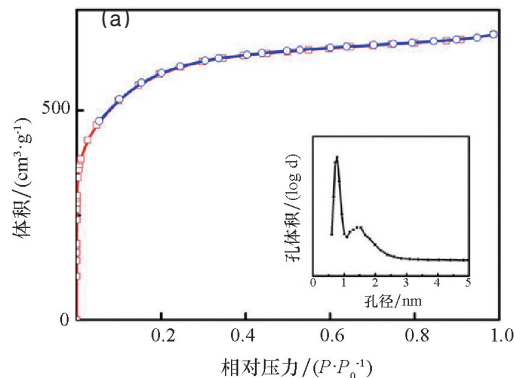


图2 活性炭的氮气吸附等温线(a)和拉曼光谱(b)

Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherm (a) and Raman spectrum (b) of the activated carbon

活性炭的氮气吸附等温线图及根据脱附曲线分支采用非定域密度泛函理论(non-local density functional theory, NLDFT)计算的孔径分布如图2(a)所示。根据吸附等温线, 由多点BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法计算得到活性炭比表面积为 $2081.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 最可几孔径为0.785 nm, 孔体积为 $0.965 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可知, 活性炭原料比表面积大, 并具有微孔结构。由活性炭的拉曼光谱图2(b)可知, D峰位于 1353 cm^{-1} , G峰位于 1576 cm^{-1} , 通过分峰拟合可知两峰强度比 $I_D/I_G=0.9$, 通过D峰对比可以判断碳材料的晶格缺陷。活性炭的大表面积和微孔结构均有利于获得较好的电化学性能。

2.2 活性炭油墨的黏度和细度

利用流变仪和刮板细度计测试活性炭油墨的黏度和细

1.4 电极印制

制作尼龙网版, 目数为250目, 集电极网版设计厚度为 $10 \mu\text{m}$, 活性电极网版设计厚度为 $30 \mu\text{m}$ 。利用半自动丝网印刷机将导电银浆印刷在PET薄膜上, 在 110°C 环境干燥30 min, 作为集电极, 然后用手动丝网印刷方式将活性炭油墨使用活性电极网版套印在集电极上, 在 120°C 干燥12 h, 得到柔性共面超级电容器电极。

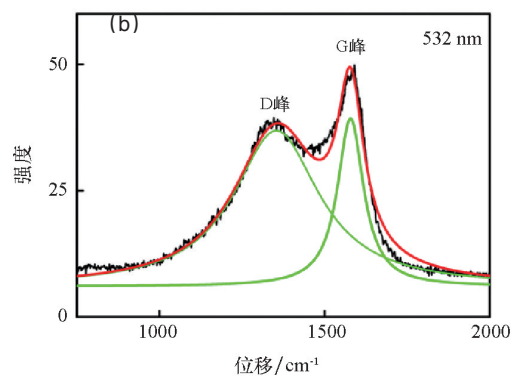
1.5 柔性共面超级电容器

称取5 g H_2SO_4 加到50 mL水中, 搅拌均匀后, 再将5 g PVA加入硫酸溶液中, 在 80°C 下搅拌1 h, 停止搅拌后在 80°C 水浴中保温静置1 h, 得到PVA- H_2SO_4 凝胶。用滴管取出适量的PVA- H_2SO_4 均匀涂于条带状活性电极相对部分的表面, 注意凝胶不要接触两端的银电极。室温放置12 h, 待水分蒸发后即完成柔性共面超级电容器的制作。与PVA- H_2SO_4 凝胶接触的活性电极的总面积为 15.18 cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 活性炭的比表面积及孔径分布

将活性炭在 150°C 抽真空16 h进行脱气处理, 然后在氮气气氛下、 -77 K 温度下利用比表面积及孔隙率分析仪测试其活性炭的吸附等温线, 并用拉曼光谱仪测试活性炭的拉曼光谱, 结果如图2所示。



度。油墨黏度取剪切速率为 $1(1/\text{s})$ 时的数据, 活性炭油墨的黏度为 $76.9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 细度为 $5 \mu\text{m}$ 。黏度可以由不同的NMP添加量进行调节。另外, 当油墨固含量较高时, 单位面积内印刷得到活性层中活性物质的量越多, 有利于储存较多的电解质离子, 因此需要平衡印刷适性和固含量的关系来确定NMP的添加量, 本研究的油墨配方是经过优化后的结果。

2.3 柔性共面超级电容器电化学性能

采用激光共聚焦显微镜对柔性共面超级电容器电极进行微观形貌测试和分析如图3所示, 其中图3(a)中1-1和2-2表示的两个平面间平均高度差如图3(c)所示。

由图3(a)和3(b)可知, 活性电极表面有规则的凸起, 这种情况的出现与油墨的黏度、流平性能以及印刷工艺控制有

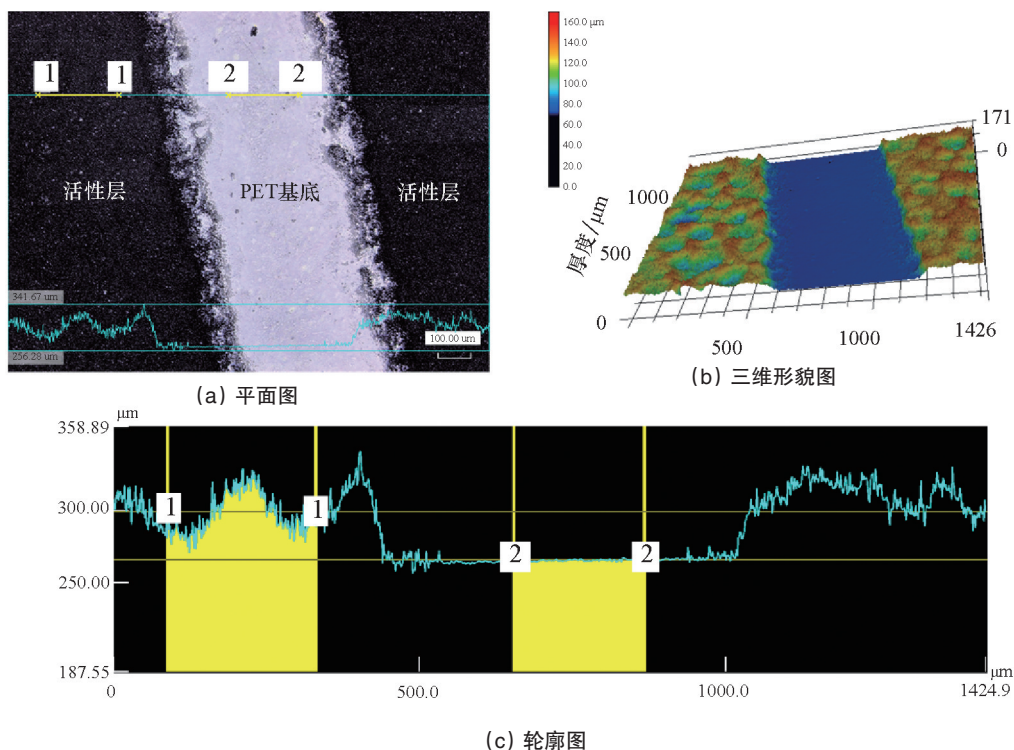


图3 柔性共面超级电容器电极形貌

Fig. 3 Morphology of the flexible supercapacitor electrode

关,主要是丝网印版在完成挂墨印刷后与材料分离时墨的拉伸断裂造成的。然而这种微观结构反而有利于增加电解质凝胶与活性电极的接触面积,从而获得较高的比电容。由图3(c)可知,印制的活性电极平均厚度为33.5 μm,与网版设计厚度相当。

利用电化学工作站对柔性共面超级电容器进行电化学性能测试,循环伏安(cyclic voltammetry, CV)曲线测试时扫描速率分别为100、50、10和5 mV·s⁻¹,恒电流充放电(galvanostatic charge-discharge, GCD)曲线测试时电流分别为1.0、0.5、0.4和0.2 mA,测试结果如图4(a)和图4(b)所示。

由图4(a)可知,随着扫描速率的增加,循环伏安曲线包围的面积减小,说明面积比电容减小。这是因为扫描速率大时,PVA-H₂SO₄中的H⁺与活性电极材料的接触不够充分,尚未来得及进入到活性炭的微孔中,未能有效的利用其表面积活性,因此比电容较小。柔性共面超级电容器的工作电压可达0.8 V,没有氧化还原峰出现,说明其储能机理为双电层型超级电容器。

根据图4(b),分别利用式(1)~(3)计算得到柔性共面超级电容器器件的面积比电容(C_{sp} ,单位mF·cm⁻²),面积能量密度(E ,单位mW·h·cm⁻²)和面积功率密度(P ,单位mW·cm⁻²)为

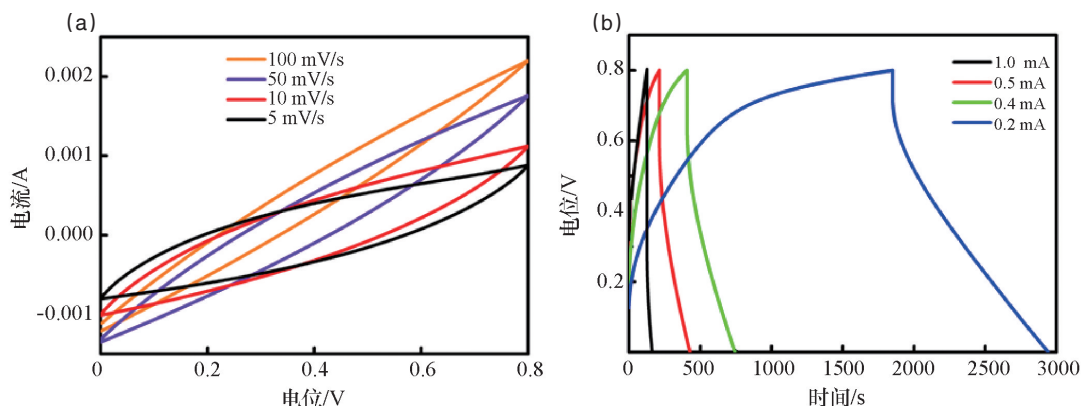


图4 柔性共面超级电容器循环伏安曲线(a)和充放电曲线(b)

Fig. 4 CV curves (a) and GCD curves (b) of the flexible in-plane supercapacitor

$$C_{sp}=(I \cdot \Delta t)/(S \cdot \Delta V) \quad (1)$$

$$E=(1/2) \cdot C_{sp} \cdot (\Delta V)^2 \quad (2)$$

$$P=E/\Delta t \quad (3)$$

式中, I 为充放电电流, mA; Δt 为放电时间, s; ΔV 为电压范围, V; S 为活性电极面积, cm^2 。

当充放电测试的电流分别为 1.0、0.5、0.4 和 0.2 mA 时, 柔性共面超级电容器面积比电容分别为 3.1、8.8、11.1 和 18.0 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。电流密度不同, 比电容值不同。充放电电流越小, 比电容越大。当电流密度接近于 $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 性能优于文献^[32]报道的 $4.76 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 柔性共面超级电容器比电容。当充放电电流为 0.2 mA 时, 面积能量密度为 $1.6 \times 10^{-3} \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$, 面积功率密度为 $5.36 \times 10^{-3} \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此时活性电极厚度为 33.5 μm , 按照文献^[33]方法折算体积能量密度为 $0.48 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$, 体积功率密度为 $1.58 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。柔性共面超级电容器的比电容与活性材料的质量、超级电容器的结构设计和几何尺寸有一定的关系, 相关研究尚需深入探讨。采用本研究制备的活性炭储能型油墨印刷成实地电极后, 组装成“三明治”结构的柔性全固态超级电容器可以正常工作, 通过串联可以点亮 LED 灯^[34], 印刷方式制作柔性电极具有大面积、工艺简单、成本低的独特优势, 在新能源领域和可穿戴电子领域有较为广阔的应用前景, 促进了印刷电子产业的发展。

3 结论

以活性炭为活性材料, 并与乙炔黑、PVDF、NMP 等混合, 通过球磨获得印刷适性良好的活性炭油墨, 与导电银浆相结合, 通过丝印方式制作了柔性共面超级电容器电极, 通过 PVA- H_2SO_4 凝胶涂覆制作了柔性共面超级电容器, 当充放电电流为 0.2 mA 时, 整个器件的面积比电容为 $18.0 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 体积能量密度为 $0.48 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$, 体积功率密度为 $1.58 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。印刷方式制作柔性电极工艺简单、适于大面积生产, 在新能源领域和可穿戴电子领域应用前景广阔。

参考文献 (References)

- [1] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [2] Lv W, Li Z, Deng Y, et al. Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: Opportunities and challenges[J]. *Energy Storage Materials*, 2016(2): 107-138.
- [3] Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6027-6053.
- [4] Wang Y, Guo J, Wang T, et al. Mesoporous transition metal oxides for supercapacitors[J]. *Nanomaterials*, 2015, 5(4): 1667-1689.
- [5] Li Y L, Li L H, Chu G W, et al. Facile preparation of MnO_2 with large surface area in a rotor-stator reactor for supercapacitors[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11(11): 9644-9655.
- [6] Majeed A, Ullah W, Anwar A W, et al. Graphene-metal oxides/hydroxide nanocomposite materials: Fabrication advancements and supercapacitive performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 671: 1-

- 10.
- [7] Li Y L, Li L H, Cao M J, et al. Preparation of nickel-cobalt layered double hydroxides for the battery-like electrodes in rotor-stator reactor [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12: 3432-3442.
- [8] Li X, Li Q, Wu Y, et al. Two-dimensional, porous nickel-cobalt sulfide for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2015, 7(34): 19316-19323.
- [9] Khan M, Tahir M N, Adil S F, et al. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: Synthesis, properties and their applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(37): 18753-18808.
- [10] 刘奇. 基于三维网络结构的石墨烯基柔性超级电容器电极的制备与性能研究[D]. 上海: 东华大学材料学院, 2016.
Liu Qi. Preparation and performance of graphene based electrodes with 3-dimensional structure[D]. Shanghai: School of Materials Science and engineering, Donghua University, 2016.
- [11] Shen B, Lang J, Guo R, et al. Engineering the electrochemical capacitive properties of microsupercapacitors based on graphene quantum dots/ MnO_2 using ionic liquid gel electrolytes[J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2015, 7(45): 25378-25389.
- [12] Ujjain S K, Sahu V, Sharma R K, et al. High performance, all solid state, flexible supercapacitor based on Ionic liquid functionalized graphene[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157: 245-251.
- [13] Lau P H, Takei K, Wang C, et al. Fully printed, high performance carbon nanotube thin-film transistors on flexible substrates[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3864-3869.
- [14] Cai L, Zhang S, Miao J, et al. Fully printed stretchable thin-film transistors and integrated logic circuits[J]. *Acs Nano*, 2016, 10(12): 11459-11468.
- [15] Harada S, Kanao K, Yamamoto Y, et al. Fully printed flexible finger-print-like three-axis tactile and slip force and temperature sensors for artificial skin[J]. *Acs Nano*, 2014, 8(12): 12851-12857.
- [16] Bade S G R, Li J, Shan X, et al. Fully printed halide perovskite light-emitting diodes with silver nanowire electrodes[J]. *Acs Nano*, 2016, 10(2): 1795-1801.
- [17] 周乾隆. 基于石墨烯柔性超级电容器电极材料及器件研究[D]. 成都: 电子科技大学微电子学与固体电子学学院, 2016.
Zhou Qianlong. The research of graphene based flexible supercapacitor electrode materials and devices[D]. Chengdu: School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, 2016.
- [18] Peng X, Peng L, Wu C, et al. Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(10): 3303-3323.
- [19] Shao Y, Elkady M F, Wang L J, et al. Graphene-based materials for flexible supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(11): 3639-3665.
- [20] Ramadoss A, Yoon K Y, Kwak M J, et al. Fully flexible, lightweight, high performance all-solid-state supercapacitor based on 3-dimensional-graphene/graphite-paper[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 337: 159-165.
- [21] Wei D, Wakeham S J, Ng T W, et al. Transparent, flexible and solid-state supercapacitors based on room temperature ionic liquid gel[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(12): 2285-2287.
- [22] Kim D, Lee G, Kim D, et al. Air-stable, high-performance, flexible microsupercapacitor with patterned ionogel electrolyte[J]. *ACS Appl*

- Mater Interfaces, 2015, 7(8): 4608–4615.
- [23] Hong S Y, Yoon J, Jin S W, et al. High-density, stretchable, all-solid-state microsupercapacitor arrays[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 8844–8855.
- [24] Lee K, Lee H, Shin Y, et al. Highly transparent and flexible supercapacitors using graphene-graphene quantum dots chelate[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 746–754.
- [25] Liu Z, Teng F, Chang C, et al. Charge storage performances of micro-supercapacitor predominated by two-dimensional (2D) crystal structure [J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 58–67.
- [26] Lee S, Lee S H, Kim T H, et al. Geometry-controllable graphene layers and their application for supercapacitors[J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2015, 7(15): 8070–8075.
- [27] Zhou Q, Ye X, Wan Z, et al. A three-dimensional flexible supercapacitor with enhanced performance based on lightweight, conductive graphene-cotton fabric electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 296: 186–196.
- [28] Sun L, Wang X, Zhang K, et al. Metal-free SWNT/carbon/MnO₂ hybrid electrode for high performance coplanar micro-supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 11–18.
- [29] Yun J, Lim Y, Jang G N, et al. Stretchable patterned graphene gas sensor driven by integrated micro-supercapacitor array[J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 401–414.
- [30] Peng L, Peng X, Liu B, et al. Ultrathin two-dimensional MnO₂/graphene hybrid nanostructures for high-performance, flexible planar supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2151–2157.
- [31] 叶星柯, 周乾隆, 万中全, 等. 柔性超级电容器电极材料与器件研究进展[J]. *化学通报*, 2017, 80(1): 10–33, 76.
Ye Xingke, Zhou Qianlong, Wan Zhongquan, et al. Research progress in electrode materials and devices of flexible supercapacitors[J]. *Chemistry Bulletin*, 2017, 80(1): 10–33, 76.
- [32] Feng J, Sun X, Wu C, et al. Metallic few-layered VS₂ ultrathin nanosheets: High two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(44): 17832–17838.
- [33] Xie B H, Wang Y, Lai W H, et al. Laser-processed graphene based micro-supercapacitors for ultrathin, rollable, compact and designable energy storage components[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 276–285.
- [34] 李亚玲, 辛智青, 曹梅娟, 等. 一种柔性超级电容器电极的制作方法: 106783220A[P]. 2017-05-31.
Li Yaling, Xin Zhiqing, Cao Meijuan, et al. A preparation method of flexible supercapacitor electrodes: 106783220A[P]. 2017-05-31.

Printed flexible in-plane supercapacitor electrode and its properties

LI Yaling, LI Zetao, WANG Xin, HE Qianqian, YU Chao, LI Luhai

Beijing Engineering Research Center of Printed Electronics, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China

Abstract Flexible all-solid-state supercapacitors are favored as the backup power of the portable and wearable electronic devices. With the unique advantages of large-area and flexibility of printed electronics, the manufacturing process of flexible electrodes can be greatly simplified. In this paper, activated carbon is used as active material and flexible supercapacitor electrodes are prepared by screen printing technology using activated carbon ink and conductive silver ink. Then, the flexible supercapacitor is assembled with the electrode coated with PVA-H₂SO₄ gel and the electrochemical properties are measured. The results show that the printed supercapacitor electrode can be successfully applied to flexible in-plane supercapacitors. The working voltage achieves 0.8 V and the areal specific capacitance of the whole device achieves 18 mF·cm⁻² at a charge-discharge current of 0.2 mA.

Keywords activated carbon; all solid state; printed electronics; supercapacitors

(责任编辑 傅雪)