

物理所等基于碳纳米管薄膜的柔性储能器件研究取得进展

单壁碳纳米管作为典型的一维纳米材料，由于其独特的结构而具有许多优异的物理及化学性质，在力学，电学，光学及电化学等方面有着潜在的应用。如何实现碳纳米管的潜在应用，以及提高碳纳米管在实际应用中的性能是目前研究者们关注的焦点。

中科院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室（筹）先进材料与结构分析实验室“纳米材料与介观物理”课题组多年来一直致力于碳纳米管薄膜的制备、物性与应用研究，取得了一系列成果（*Adv. Mater.* 2009, 21, 603; *Nano Lett.* 2009, 9, 2855; *Nanoscale* 2011, 3, 3731; *Nano Lett.* 2011, 11, 4636; *Energ. Environ. Sci.* 2011, 4, 1440）。最近，该课题组牛志强博士、周维亚研究员、解思深院士等与本所清洁能源实验室黄学杰研究员冯国星博士、李泓研究员、胡勇胜研究员，新加坡南洋理工大学材料科学与工程学院陈晓东教授和澳大利亚卧龙岗大学智能聚合物研究所陈俊博士合作，充分利用直接生长的自支撑柔性碳纳米管薄膜独特的连续网络结构、高电导率、高力学强度、高透光率等特点，研究了这种碳纳米管薄膜在储能器件和透明柔性电子学等领域的应用。

碳纳米管透明薄膜是替代氧化铟锡（ITO）导电薄膜的理想材料，更重要的是有望广泛地应用于柔性电子器件。利用浮动催化法直接制备的自支撑碳纳米管薄膜具有独特的二维连续网络结构，从而具有优异的电学和力学性能（*Nano Lett.* 2007, 7, 2307）。但是由于受其制备条件的约束，小于100纳米的自支撑透明导电薄膜难以利用此方法直接来获得，这限制了其进一步的应用。为了解决这一问题，他们发展了传统的转移印刷技术，提出了一种基于静电吸附的减薄碳纳米管薄膜的方法——重复转移印刷法，通过利用离子静电吸附效应提高基底表面能，使得碳纳米管薄膜可以从高表面能的基底转移到原本表面能较低的基底上。

结合具有特殊二维网络结构的碳纳米管薄膜与静电吸附重复转移印刷法，可在PET衬底上得到不同厚度甚至近于亚单层的超薄碳纳米管薄膜，透明度可达90%以上。此方法不仅可以有效提高碳纳米管的利用率，保持碳纳米管薄膜的结构，还可以有效提高超薄碳纳米管薄膜的制备效率，简化了实验过程。该方法正在申请中国发明专利（201210270061.0）。基于所制备的超薄碳纳米管薄膜，研究人员组装了柔性透明碳纳米管薄膜超级电容器，超级电容器表现出了一定的透光性和良好的电化学性能。相关研究结果发表在*Small* (DOI: 10.1002/smll.201201587)上，并得到编辑的较高评价。

碳纳米管薄膜具有高导电性和多孔结构，可以直接作为超级电容器的电极材料，但是由于碳纳米管薄膜中的碳纳米管一般是以管束的形式存在，管束内部空隙尺寸在0.4 nm以下，电解液离子根本无法进入管束内部空隙，因此管束内部碳纳米管的表面对双电层电容没有贡献，致使其有效比表面积大大减小，比电容较小。在碳纳米管表面包覆导电聚合物，引进赝电容是提高碳纳米管电极比电容的一种有效途径。但是低电导率导电聚合物的加入导致碳纳米管/导电聚合物异质结构电极的电导率与碳纳米管相比会严重下降，影响超级电容器的功率密度。

如何在利用导电聚合物提高能量密度的同时不降低超级电容器功率密度，是目前碳纳米管/导电聚合物异质电极制备的一个难题。他们以直接生长的自支撑碳纳米管薄膜作为模板，利用电沉积的方法成功制备出了“骨架/皮肤”型的碳纳米管/聚苯胺异质结构薄膜。在这种异质结构薄膜中，聚苯胺均匀包覆碳纳米管薄膜中的碳管管束，碳管管束仍然保持良好的连续网络结构，形成新的“骨架/皮肤”型碳纳米管/聚苯胺异质连续网络结构，确保异质结构薄膜具有高导电性。此结构既充分发挥了碳纳米管的高导电性，又发挥了导电聚合物赝电容的优势。

独立无支撑的碳纳米管/聚苯胺异质结构薄膜具有非常好的力学性质，可以作为柔性超级电容器电极。与直接生长的碳纳米管薄膜电极相比，基于碳纳米管/聚苯胺异质结构薄膜的超级电容器电极的比电容提高了近一个数量级，并且在提高电极电流密度的同时，也保证其具有较高的功率密度。相关研究结果发表在*Energy & Environmental Science* (2012, 5, 8726)上，被编辑部选为Hot Paper进行了介绍，*Chemistry World*也以Skeleton and skin strategy improves supercapacitor为题进行了专门报道。

以上工作得到了国家自然科学基金委、科技部、中国科学院和北京市教委项目的支持。

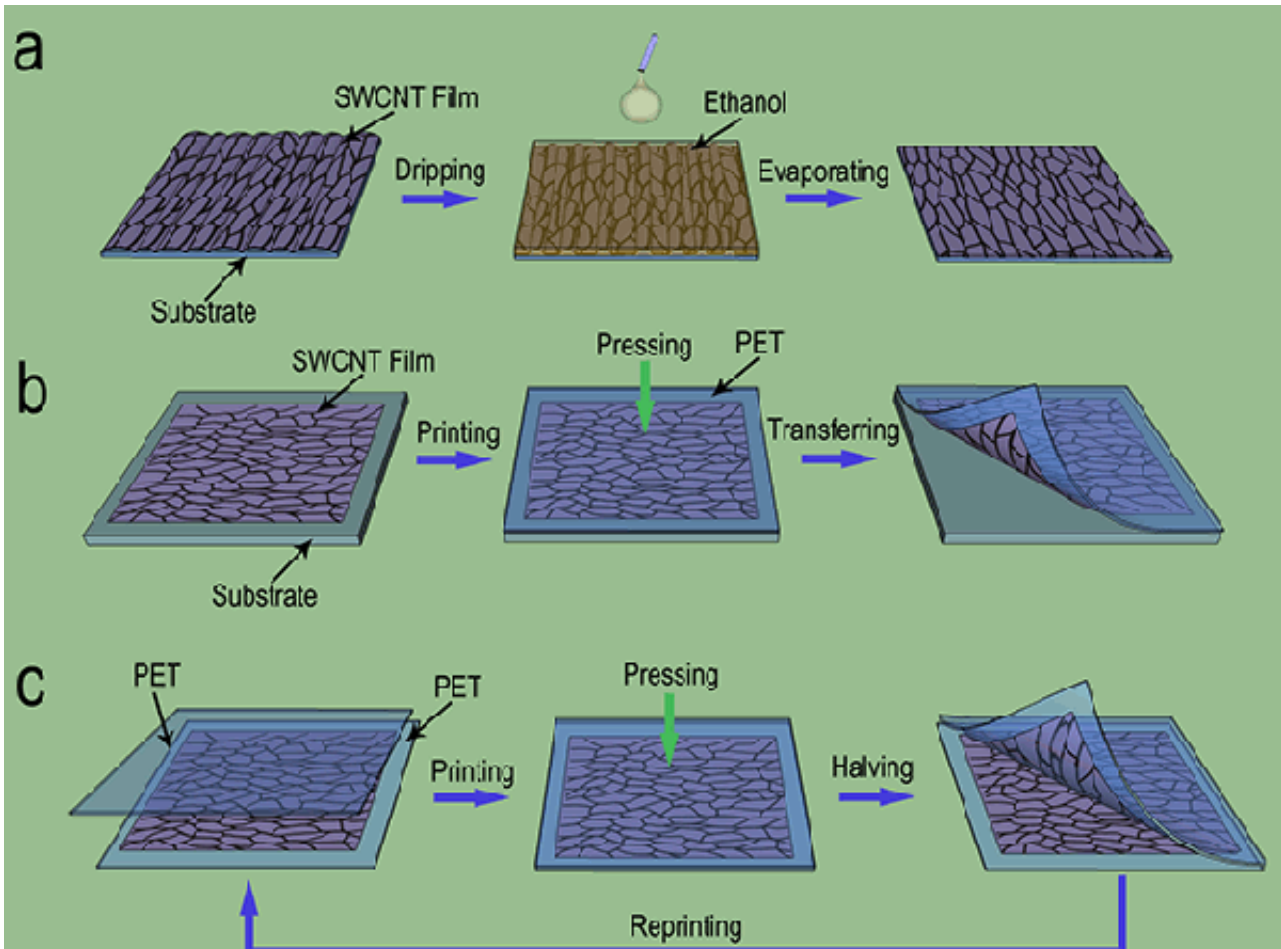


图1 碳纳米管薄膜减薄过程示意图。(a) 碳纳米管薄膜平整过程示意图；(b) 利用转移印刷法将碳纳米管薄膜从基底转移到PET过程示意图；(c) 重复转移印刷法减薄碳纳米管薄膜过程示意图。

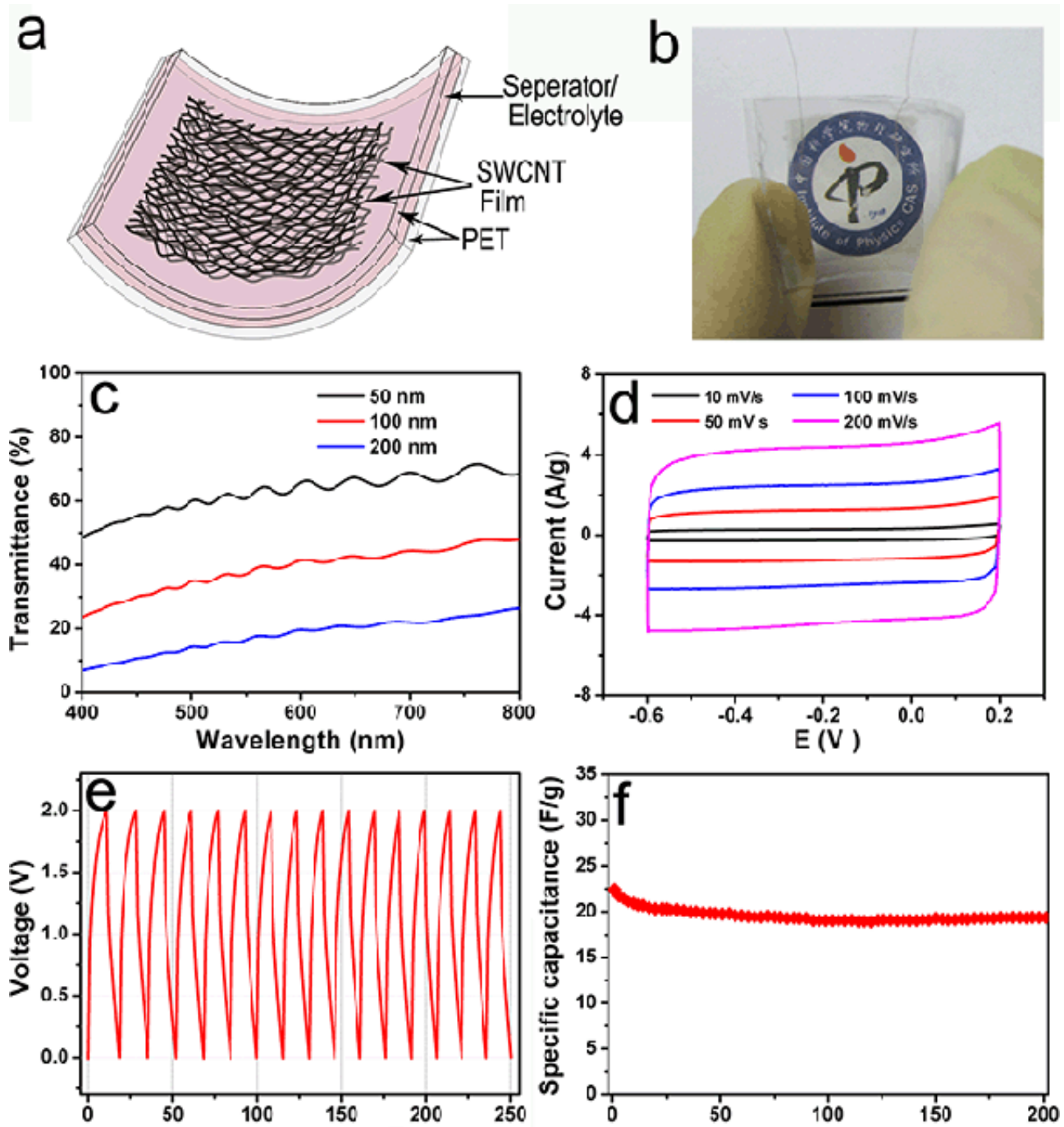


图2 (a) 透明超级电容器结构示意图及 (b) 光学照片；(c) 不同厚度碳纳米管薄膜组装的超级电容器的透光率，柔性透明碳纳米管薄膜超级电容器 (50 nm) (d) 不同扫描速率下的CV曲线；(e) 恒电流充放电曲线；(f) 比电容随充放电次数的变化。

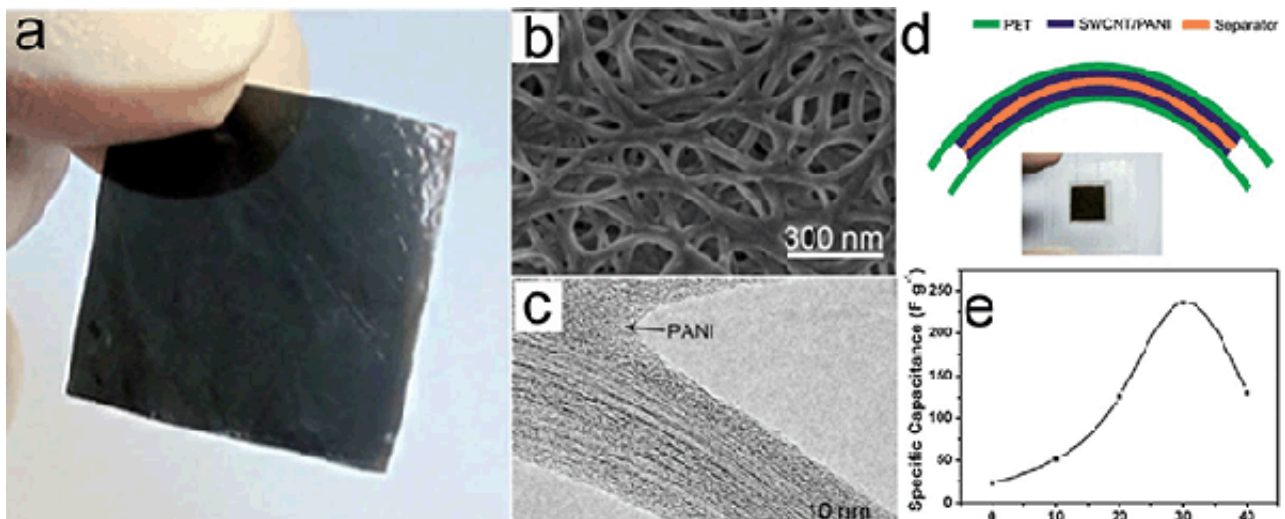


图3 (a) 超薄碳纳米管/聚苯胺异质结构薄膜的光学照片；(b) SEM图像和(c) TEM图像；(d) 柔性透明碳纳米管超级电容器的示意图及光学照片；(e) 沉积聚苯胺不同时间碳纳米管/聚苯胺薄膜超级电容器电极的质量比电容。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/41826.html>