用于超级电容器的柔性多孔富氮碳电极的制备与性能

宋宇, 孟博, 陈学先, 陈号天, 韩梦迪, 程晓亮, 张海霞*

北京大学微米/纳米加工技术国家重点实验室, 北京 100871

* 联系人, E-mail: zhang-alice@pku.edu.cn

2015-09-21 收稿, 2015-10-30 修回, 2015-11-13 接受, 2016-01-11 网络版发表

国家自然科学基金(61176103, 91323304)、国家高技术研究发展计划(2013AA041102)、北京市自然科学基金(4141002)和北京市科委(Z141100003814003)资助

摘要 柔性固态超级电容器作为一种新型能量存储器件, 与传统平行板电容器相比可以达到更高的能量密度, 相比普通电池则具有更大的功率密度和循环使用寿命, 展示出良好的电化学性能, 并具有高功率密度和循环稳定性好等优点, 因而受到越来越多的关注, 在可穿戴设备、柔性电子器件等诸多领域有着广泛的应用. 目前, 柔性电极材料的选取与制备是柔性超级电容器研究中十分活跃的方向, 其中, 碳基电极因为具有良好的电导性能、循环稳定性、高功率密度等特点, 被国内外学术界广泛认可. 本文提出了一种高效、简便制备碳基电极的方法, 得到多孔富氮纳米片结构的碳电极, 并对不同实验条件下的碳化电极样品做了全面的表征分析与性能测试, 得到了较为理想的柔性碳化电极样品, 其质量比电容达26 F/g, 面积比电容达226 mF/cm², 等效串联阻抗仅为4 Ω, 具有很好的电化学性能.

关键词 柔性电极, 超级电容器, 碳化, 电化学比容量

随着社会经济的飞速发展和人民生活水平的不断提高, 人类对能源的需求也与日俱增. 就目前而言, 煤炭、石油、天然气等化石能源仍然是主要的能量来源. 但是, 一方面, 这些传统的化石能源是不可再生的^[1~3], 最终也将衰竭殆尽; 而另一方面, 化石燃料燃烧会排放CO₂等对环境有害的气体, 导致全球的生态环境日益恶化, 是社会各界十分关心的问题^[4]. 基于此, 发展高效稳定、环境友好的能量存储设备对发挥可再生能源优势起着至关重要的作用.

超级电容器, 也称电化学电容器, 是近年来出现的一种重要的能量存储设备^[5~8], 它介于传统电容器与锂离子电池之间, 在结合两者优势方面起着关键作用, 三者功率密度、能量密度的比较如图1所示. 相

图1 (网络版彩色)传统电容器、电池与超级电容器能量密度和功率密度对比图

Figure 1 (Color online) Ragone plot for different energy storage technologies about capacitor, battery and supercapacitor

引用格式: 宋宇, 孟博, 陈学先, 等. 用于超级电容器的柔性多孔富氮碳电极的制备与性能. 科学通报, 2016, 61: 1314–1322

Song Y, Meng B, Chen X X, et al. Fabrication and characterization analysis of flexible porous nitrogen-doped carbon-based supercapacitor electrodes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1314–1322, doi: 10.1360/N972015-01080

比较传统电容器, 超级电容器的比能量密度要高出几个数量级, 并具有更高的电容值; 而与电池相比, 超级电容器独特的电荷存储机理使其可以在很短的时间内存储或传输大量的电荷, 因而可以产生更高的功率密度, 具有充电时间短、充电效率高、循环使用寿命长以及基本无需维护等特点^[9]。

与传统的超级电容器相比, 新兴的柔性超级电容器同样展示出良好的电化学性能, 并具有高功率密度和循环稳定性好等优点^[10-13], 力学上的柔性也扩展了其应用范围, 在诸如可穿戴设备、生物植入系统等很多领域有潜在的应用^[14,15]。柔性超级电容器最主要的部分在于柔性电极材料的选取, 研究者在制备柔性电极方面付出了很多努力, 也取得了不错的进展^[16,17]。而如今, 制备具有坚固机械性能和良好电化学性能的柔性电极仍面临很多挑战, 金属类电极易被水系电解质侵蚀并且柔性一般^[18], 因此研究的重点在于非金属电极材料的设计与制备。其中, 碳纳米材料的快速发展与优异的机械性能使其在制备柔性电极方面有很多发展潜力, 从零维的碳纳米颗粒、一维的碳纳米管到二维石墨烯, 各种类别的碳材料都具有制备电极的潜在优势^[16,19-22]。

由于多数碳电极都受到比表面积、孔径分布等因素的限制, 因此需要研究新型碳基材料以获得更好的性能, 如分级多孔结构、二维结构、高比表面积、杂原子修饰以及高的电导率等。考虑到可行性及易获取性等因素, 有必要进一步探索高效简便的合成新型碳基能量存储设备的方法。因此, 关于碳基材料的研究主要基于以下几方面: 具有高比表面积活性位点以促进充电容量^[23,24]; 设计新型纳米结构以缩短扩散途径, 在电极电解质表面获得最小的物质传输扩散电阻^[25]; 分级多孔结构以产生更快的离子传输速率^[26,27]; 引入缺陷、杂原子或官能团可以增加活性位点, 可以有效地调控电化学特性^[28]。毫无疑问, 上述特性的多重协同效应可以增强碳基材料在能量存储应用中的性能。然而, 通过现有方法同时满足上述各特性仍是一个巨大难题。此外, 能简单合成的生物可再生碳资源的选取也是需要考虑的方向^[29,30]。

基于此, 考虑到同时满足上述多重协同效应的可行性以及制备工艺的高效性, 本文直接对蚕茧片进行碳化处理, 无需黏结剂, 制备工艺简单, 得到具有柔性多孔结构的碳基电极。该电极为二维纳米片结构, 其中, 多孔结构为离子提供活性位点, 并作为

离子快速交换的通道, 而富氮和多杂原子掺杂和空位的特性可以提高电化学活性和电导率。通过高效简便方法制得新型碳基电极, 进一步增强器件的性能, 为制备性能良好的柔性超级电容器打下坚实基础, 满足柔性自供能系统的需求。

1 实验

(i) 材料。为满足柔性电极的需要, 直接将整片蚕茧清洗处理后进行碳化, 蚕茧样品如图2所示。为了更好地分析不同情况下碳基电极性能的差异, 对不同实验条件制备得到的多孔富氮碳基电极进行了全面的分析与表征, 比较了各批次实验的性能差异。

碳化在高温无氧情况下进行, 先以碳化时间为变量, 分析观察碳化时间对电极表征性能的影响, 分为A, B 2个批次, 进行不同碳化时间下的碳化处理。样品分别在去离子水与丙酮中润洗10 min, 去除表面的大颗粒杂质与有机杂质, 接下来放入乙醇溶液中, 超声清洗15 min, 烘干后为进一步实验做准备。碳化工艺使用的是管式炉设备, 管径为8 cm, 在Ar气氛中, 以2℃/min的升温速度, 缓慢升温至900℃, 其中, A批次碳化时间为1 h, B批次碳化时间为2 h, 分别进行碳化实验, 并自然冷却至室温。所得样品用去离子水冲洗表面后, 放入烘箱中, 在120℃下烘干12 h, 以达到最大化去除水分子的目的。B批次柔性固态电极如图3所示。

为了分析应力对样品硬度的影响, 在碳化时间为2 h条件下制备另一组碳化样品作为C批次, 经过清洗烘干后, 将蚕茧片以弯曲状态放入直径1 cm的石英管中, 再放入管式炉中进行与上述B批次相同的碳化操作, 碳化时间为2 h, 得到受应力状态下的碳化样品, 三者制备工艺及制备结果如表1所示。

图2 (网络版彩色)富含丝素蛋白的蚕茧片样品
Figure 2 (Color online) Natural cocoons rich in silk fibroin fibers

图3 (网络版彩色)B批次柔性固态碳电极样品

Figure 3 (Color online) Flexible solid-state carbon electrode of sample B

表1 三批次制备工艺及制备结果

Table 1 Fabrication process and results of different samples

批次	时间(h)	管径(cm)	柔性度	光泽
A	1	8	良好	较黑
B	2	8	良好	黑
C	2	1	较差	黑

(ii) 性能表征. 对于碳化样品的一系列表征, 使用日本Hitachi公司的S-4800型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)进行SEM电子显微镜实验, 观察表征碳化后电极的表面形貌; X射线光电子能谱分析(XPS)在日本Kratos公司Axis Ultra多功能能谱仪上进行, 对表面几纳米范围内的各种元素进行测量和分析; X射线衍射(XRD)性能测试, 使用美国FEI公司的Quanta 600型X射线衍射仪, 衍射角范围 $20^{\circ}\sim 60^{\circ}$, 主要对碳元素的晶面指数进行分析与讨论.

制得的多批次柔性碳基电极的电化学性能表征, 在上海辰华CHI660E型电化学工作站上进行, 主要测试方法是循环伏安法和交流阻抗谱法. 以1 mol/L的 H_2SO_4 酸性溶液作为电解液, Ag/AgCl电极(内含饱和KCl溶液)作为参比电极, 对电极使用铂丝电极, 建立三电极测试体系, 测试条件为室温.

2 结果与讨论

2.1 多孔富氮碳电极的结构分析

为了比较不同碳化时间、碳化作用下元素分布以及各元素成键的种类与比例, 首先进行了XPS测试, 并对C 1s轨道能谱和N 1s轨道能谱做了充分的论证与分析, 相关能谱如图4所示.

从图4(a)和(b)中可以看到明显的C, O, N 3种元素的能谱峰, 说明这3种元素大量存在于样品中, 但是图4(a)中O元素比例很高, 而O元素比例过高会削弱电极性能, 对电阻值、电容能力带来负面影响, 并且在N能谱峰的左侧有较为明显的杂质峰, 说明碳化过程不完全. 而图4(b)中O元素能谱峰明显下降, 杂质峰有所衰减, 侧面反映出碳化程度改善, 电极性能有所好转. 为了验证元素比例的变化, 进行了相关数据处理, 其中A批次碳化样品中C, N, O的质量分数分别为82.26%, 1.59%和10.82%, 而B批次碳化样品中C, N, O的质量分数则为89.06%, 2.32%和5.87%, C元素比例明显增加, O元素比例大幅下降, 证实了碳化程度的差异.

在此能谱图的基础上, 进一步分析N 1s轨道能谱. N 1s能谱可以由2个能谱峰值拟合, 分别是位于398.2 eV的吡啶型N(N-6官能团)和位于400.9 eV的四价型N(N-Q官能团), 说明碳化过程下蚕茧中的N原子会与C原子结合, 转化成不同的C-N官能团, 主要包含上述2类. 其中, 吡啶型N为N原子与石墨烯层边缘的C原子结合, 而四价型N则代表N原子与石墨烯层内部的C原子结合. 研究表明, 与位于石墨烯层内部的C原子结合的N原子(N-Q官能团)可以增强碳材料的电化学性能, 而与石墨烯边缘C原子结合的N原子(N-6官能团)则不会增强, 所以N-Q官能团比例越高, 对于促进电极能力的帮助越大. XPS能谱的分析结果可以看出, 对于A批次碳化样品, N-Q官能团比例为86.63%, N-6官能团比例则为13.37%; 而对于B批次碳化样品, N-Q官能团比例上升为88.88%, N-6官能团比例减小为11.12%, 说明2 h下N-Q官能团比例更高, 碳化程度更完全, 电极的电化学性能进一步提升. 同时, N原子的存在可以增强离子的传输能力, 提供活性位点, 带来的空穴可以增加吸附电荷的能力, 提升电化学性能. 此外, 对C 1s轨道能谱做了同样的拟合分析, 2组样品C原子成键类型都是C-C, C-N, C-O和C=O键, 拟合度很好, 显示了C原子的存在形式与结构关系, 说明了碳化的可行性与准确性.

由于XPS测试的只是表面几纳米内元素分布的状态, 为了更为全面地分析2批次样品元素组成及比例的差异, 对其进行了元素分析测试, 得到了C, N, H各元素的比例, 并将所得结果与XPS测试结果进行了对比(表2). 结果显示, 同一批次样品, 2种测试下各元素比例基本一致, 而对于同一种测试, A批次碳

图4 (网络版彩色)(a), (b) 样品整体能谱峰分布图; (c), (d) N 1s轨道能谱峰分布图; (e), (f) C 1s轨道能谱峰分布图. (a), (c), (e) A批次样品; (b), (d), (f) B批次样品

Figure 4 (Color online) (a), (b) The whole XPS survey spectrum; (c), (d) high-resolution spectrum of N 1s XPS peak; (e), (f) high-resolution spectrum of C 1s XPS peak. (a), (c), (e) Samples A; (b), (d), (f) samples B

表2 不同批次下不同测试方法的各元素比例

Table 2 Different samples elemental analysis results under different test methods

分析结果 (质量百分比)		C	N	O	H
元素分析	A	84.97	1.96	—	1.27
	B	85.65	2.13	—	1.26
XPS	A	82.26	1.59	10.82	—
	B	89.06	2.32	5.87	—

化样品在C, N元素的含量上都低于B批次碳化样品, H元素在碳化过程中变化不大, 这也与之前的分析相

吻合, 进一步阐释了碳化对于样品元素组成的影响, 即碳化时间越长, C, N元素比例越高.

此外, 2 h碳化样品的XRD相位测试结果如图5所示, $20^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 之间有2个明显的衍射峰 24° 和 44° . 用JCPDS 41-1426标准卡片比较后发现, 2个峰值分别对应C(002)晶面和C(101)晶面, 都属于六角形碳晶面, 说明经过碳化后C原子有了一定程度的晶化, 具有定向态, 分布较为规则.

2.2 多孔富氮碳电极的形貌表征

为了对碳化电极形貌进行观察与表征, 对碳化

图5 (网络版彩色)B批次样品XRD衍射图
Figure 5 (Color online) XRD patterns of sample B

时间分别为1和2 h的碳基电极样品进行了全面的SEM图像测试,结果如图6所示.图6(a)和(d)为2组样品整体的样貌,可以看到都是由一些交错复杂的碳骨架组成,两者基本形貌一致,但是A批次样品的碳骨架有些泛白,而B批次样品颜色更黑.由图6(b)和(e)可以看出,图6(b)中的孔径比较小;图6(e)中则可以看到有很多尺寸不同的孔,颜色深浅不一,这是由一些纳米片形态的碳片组成,其表面积更大,会有更好的电化学性能.此外,图6(c)和(f)则可以最为直接地区分2组样品的表征形态,2组样品都是由碳骨架组成,图6(f)的相邻碳骨架之间没有薄膜层状物质连接;而图6(c)中可以明显看到薄膜层状物质将碳骨架连

接起来,并且有一些轻微的断裂,表明碳化过程没有完成,蛋白质变性不完全,残留了一些薄膜结构.图6(c)和(f)的差异进一步验证了2 h碳化后的样品为多尺度孔状碳纳米片结构的碳基电极,比1 h碳化样品比表面积更大、碳化程度更深.

2.3 多孔富氮碳电极的电化学性能分析

对于双电层电容器的电极材料,改变电压扫描方向的瞬间,电流可以迅速达到稳态,因而循环伏安曲线为近矩形对称曲线.由于B批次电极具有较好的柔性,而C批次虽然柔性较差,但碳化程度较深,故对2批次碳化样品进行电化学性能的分析,可以进一步探讨不同内应力条件下样品性能的差异.利用电化学工作站,进行了循环伏安法、交流阻抗谱法等性能测试,分析2组样品的各个电化学参数,2批次电化学性能如图7所示.

首先对C批次碳化样品进行了循环伏安法的测试,考虑到三电极系统下水系电解质存在水解问题,将电位窗口设置为 $-0.5\sim 0$ V,样品本身重量为12 mg,表面积为 0.5 cm^2 ,得到的不同电压扫描速率下电流-电压图形如图7(a)所示.结果表明,随着扫描速率的增加,图形围成的面积越大,且不同扫描速率下图形都近似矩形,说明其为双电层电容工作机理的电极,稳定性较好.实验中扫描图形随着循环次数的增加,

图6 不同放大尺度下样品表面形貌SEM图像. (a)~(c) A批次样品; (d)~(f) B批次样品
Figure 6 SEM images of samples in different amplification scale. (a)~(c) Samples A; (d)~(f) sample B

图7 (网络版彩色)C批次样品(a), (c), (e)和B批次样品(b), (d), (f)的电化学性能。(a), (b) 循环伏安(CV)法; (c), (d) 不同扫描速率下面积比电容与质量比电容的变化; (e), (f) 交流阻抗谱法

Figure 7 (Color online) Electrochemical performance of samples C (a), (c), (e) and samples B (b), (d), (f) with a three-electrode system at room temperature. (a), (b) CV curves for various scan rates; (c), (d) areal capacitance and specific capacitance as a function of scan rates; (e), (f) Nyquist plots

没有出现衰减, 稳定性很好, 每1次扫描的图形几乎完全重合。

由循环伏安法计算质量比电容量 C_s 与面积比电容量 C_A :

$$C_s = \frac{C}{m} = \frac{1}{km\Delta V} \int_{V_1}^{V_2} I(V)dV, \quad (1)$$

$$C_A = \frac{C}{A} = \frac{1}{kA\Delta V} \int_{V_1}^{V_2} I(V)dV, \quad (2)$$

式中, m , A 分别为电极上活性物质的质量和面积, $I(V)$ 为CV曲线中的电流响应, 是电压 V 的函数, V_1 和 V_2 为

电压窗口边界, k 为扫描速率。据此可以求得不同扫描速率下的 C_s 和 C_A (图7(c)), 比电容的值与扫描速率、电位窗口以及质量或面积有关, 所以扫描速率越小, 比电容值越大, 与实验结果相符。当电位扫描速率为10 mV/s时, C_A 为227 mF/cm², C_s 则为6.75 F/g, 性能比普通未处理碳电极有所升高。由于碳基材料自身比电容较小, 与其他赝电容电极材料相比, 比电容值会小一些, 但仍有可以应用的潜力。

此外, 还进行了交流阻抗谱的分析, 设置的频率为0.1 Hz~100 kHz, 结果如图7(e)所示。高频下, 阻抗

较小,而随着频率的减小,阻抗成线性上升的趋势,近乎于平行虚轴,说明电容特性良好,其等效串联阻抗约为 $8\ \Omega$,是比较理想的电极。

接下来对B批次样品做了相同测试,循环伏安测试、比电容值以及交流阻抗谱测试结果分别如图7(b),(d)和(f)所示,使用的碳化样品质量仅为 $7\ \text{mg}$,表面积为 $0.6\ \text{cm}^2$ 。图7(b)可以看出,电流-电压曲线所选择的电位窗口为 $-0.6\sim 0\ \text{V}$,测试了不同扫描速率下的电流密度。随扫描速率的增加,电流密度变大,具有一定的矩形性;但与C批次相比,1个周期所围成面积偏小,也与电阻较大有关。

通过计算得到不同扫描速率下的 C_A 和 C_S ,结果表明,由于其自身质量很小,因而得到的比电容值更大(图7(d))。扫描速率为 $10\ \text{mV/s}$ 时, C_A 可以达到 $226\ \text{mF/cm}^2$, C_S 则为 $26\ \text{F/g}$,比普通碳电极有了明显提升,有作为新型碳基电极的潜质。而交流阻抗谱分析(图7(f))结果可以看出,在 $0.1\ \text{Hz}\sim 100\ \text{kHz}$ 时,与C批次图形相类似,高频下其等效串联阻抗很小,阻抗值大约仅为 $4\ \Omega$,显示了很好的电容特性。

综上所述,虽然B批次碳化样品在循环伏安测试中所围成面积略小于C批次,但是由于自身质量很轻,其比电容比C批次更好,并且B批次的等效串联

阻抗更小,因而可以同时满足柔性与电化学特性良好的标准。该碳基电极制备工艺简单、生物兼容性好,具有作为柔性固态超级电容器电极的潜质。

3 结论

随着能量采集纳米发电机和可穿戴电子设备的深入研究,如何高效存储收集到的环境中的能量是下一步亟待解决的问题,而柔性固态超级电容器所展现出的优势为上述问题提供了一种很好的解决方案,受到了各界的广泛关注。本文提出了一种简便可行的制备工艺,直接对蚕茧进行碳化,得到具有多孔结构的碳电极。由于蚕茧富含蛋白质,制得的电极氮元素比例较高,对提升电极的电化学性能有较大帮助,并结合一系列表征及电化学性能测试,得出了不同扫描速率下比电容值的变化趋势和不同频率下碳化电极阻抗的差异,最大 C_A 为 $226\ \text{mF/cm}^2$, C_S 则为 $26\ \text{F/g}$,等效串联阻抗 $4\ \Omega$ 。基于此,进一步优化碳基电极的工艺与参数,探讨不同碳化温度与时间对电极性能的影响,并以此为基础,制备出柔性固态超级电容器,全面分析其电化学性能,展示了其在驱动电子器件和可穿戴设备上的优势,具有很好的应用前景。

参考文献

- 1 Ayres R U, Turton H, Casten T. Energy efficiency, sustainability and economic growth. *Energy*, 2007, 32: 634–648
- 2 Midilli A, Dincer I. Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 511–524
- 3 Arunachalam V S, Fleischer E L. The global energy landscape and materials innovation. *MRS Bull*, 2008, 33: 264–288
- 4 Cao R, Yang Z L. Energy storage technologies in renewable energy electricity generation system. *Adv Mater Res*, 2012, 462: 225–232
- 5 Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem Rev*, 2004, 104: 4245–4270
- 6 Miller J R, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management. *Science*, 2008, 321: 651–652
- 7 Pech D, Brunet M, Durou H, et al. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 651–654
- 8 Naoi K, Naoi W, Aoyagi S. New generation “nanohybrid supercapacitor”. *Acc Chem Res*, 2012, 46: 1075–1083
- 9 Lu X, Yu M, Wang G, et al. Flexible solid-state supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2160–2181
- 10 Cheng Y, Zhang H, Lu S, et al. Flexible asymmetric supercapacitors with high energy and high power density in aqueous electrolytes. *Nanoscale*, 2013, 5: 1067–1073
- 11 Cheng H, Dong Z, Hu C, et al. Textile electrodes woven by carbon nanotube-graphene hybrid fibers for flexible electrochemical capacitors. *Nanoscale*, 2013, 5: 3428–3434
- 12 Simon P, Gogotsi Y. Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems. *Acc Chem Res*, 2012, 46: 1094–1103
- 13 Lu X, Zeng Y, Yu M, et al. Oxygen-deficient hematite nanorods as high-performance and novel negative electrodes for flexible asymmetric supercapacitors. *Adv Mater*, 2014, 26: 3148–3155
- 14 Meng Y, Zhao Y, Hu C, et al. All-graphene core-sheath microfibers for all-solid-state, stretchable fibriform supercapacitors and wearable electronic Textiles. *Adv Mater*, 2013, 25: 2326–2331

- 15 Jost K, Stenger D, Perez C R. Knitted and screen printed carbon-fiber supercapacitors for applications in wearable electronics. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2698–2705
- 16 Weng Z, Su Y, Wang D W, et al. Graphene-cellulose paper flexible supercapacitors. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 917–922
- 17 Zang X, Chen Q, Li P, et al. Highly flexible and adaptable, all-solid-state supercapacitors based on graphene woven-fabric film electrodes. *Small*, 2014, 10: 2583–2588
- 18 Sivakkumar S R, Kim W J, Choi J A. Electrochemical performance of polyaniline nanofibres and polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors. *J Power Sources*, 2007, 171: 1062–1068
- 19 Niu Z, Dong H, Zhu B, et al. Highly stretchable, integrated supercapacitors based on single-walled carbon nanotube films with continuous reticulate architecture. *Adv Mater*, 2013, 25: 1058–1064
- 20 Jiang S, Shi T, Zhan X, et al. High-performance all-solid-state flexible supercapacitors based on two-step activated carbon cloth. *J Power Sources*, 2014, 272: 16–23
- 21 Tai Z, Yan X, Lang J W, et al. Enhancement of capacitance performance of flexible carbon nanofiber paper by adding graphene nanosheets. *J Power Sources*, 2012, 199: 373–378
- 22 Wang Y G, Wang Z D, Xia Y Y. An asymmetric supercapacitor using $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ nanotube composite and activated carbon electrodes. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 5641–5646
- 23 Qie L, Chen W M, Wang Z H, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanofiber webs as anodes for lithium ion batteries with a superhigh capacity and rate capability. *Adv Mater*, 2012, 24: 2047–2050
- 24 Qie L, Chen W, Xu H, et al. Synthesis of functionalized 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2497–2504
- 25 Yun Y S, Cho S Y, Shim J, et al. Microporous carbon nanoplates from regenerated silk proteins for supercapacitors. *Adv Mater*, 2013, 25: 1993–1998
- 26 Li Y, Li Z, Shen P K. Simultaneous formation of ultrahigh surface area and three-dimensional hierarchical porous graphene-like networks for fast and highly stable supercapacitors. *Adv Mater*, 2013, 17: 2474–2480
- 27 Liang Y, Wu D, Fu R. Carbon microfibers with hierarchical porous structure from electrospun fiber-like natural biopolymer. *Sci Rep*, 2013, 3: 1119–1123
- 28 Li Z, Xu Z, Tan X, et al. Mesoporous nitrogen-rich carbons derived from protein for ultra-high capacity battery anodes and supercapacitors. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 871–878
- 29 Dutta S, Kevin A B, Wu C W. Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: Effect of interconnected pores on energy applications. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3574–3592
- 30 Hou J H, Cao C B, Idrees F, et al. Hierarchical porous nitrogen-doped carbon nanosheets derived from silk for ultrahigh-capacity battery anodes and supercapacitors. *ACS Nano*, 2015, 9: 2526–2564

Fabrication and characterization analysis of flexible porous nitrogen-doped carbon-based supercapacitor electrodes

SONG Yu, MENG Bo, CHEN XueXian, CHEN HaoTian, HAN MengDi,
CHENG XiaoLiang & ZHANG HaiXia

National Key Lab of Nano/Micro Fabrication Technology, Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871, China

Supercapacitor as a new-type energy storage device has attracted increasing interests, because it can provide substantially higher specific/volumetric energy density compared to conventional capacitors, and higher power density and longer cycling lifetime compared to Li-ion batteries. Therefore, it shows great promise as green energy storage device for back-up energy systems and electronic vehicles. Among all kinds of supercapacitors, flexible solid-state supercapacitor, which consists of flexible electrodes, solid-state electrolyte and separator, has attracted much attention due to its potential abilities in wearable electronics and flexible devices. Numerous efforts have been devoted to fabricate flexible electrodes because the fundamental limit of energy storage capability is largely determined by the electrode material. Therefore, how to fabricate suitable flexible electrodes alerts significant influence on supercapacitors' performance. Compared to pseudocapacitive materials, carbon-based materials have been widely investigated for flexible electrodes due to their good electrical conductivity, excellent cycling stability, high power density and outstanding mechanical properties. In this work, an effective and feasible method to fabricate carbon-based electrode for the fabrication of flexible and high-performance supercapacitors has been proposed. In order to find the relatively suitable electrode, samples under different experimental conditions have been tested and analyzed systematically. Through the simultaneous activation and carbonization process of the biomass-derived natural silk, all of these carbon-based electrodes have a few features, like hierarchical porous, rich N-doped and carbon nanosheet structure. The as-obtained electrodes show favorable capabilities for electrochemical energy storage. The specific/mass capacitor of the best carbon-based electrode can achieve 226 mF/cm² and 26 F/g, respectively, and the equivalent series resistance of it is only 4 Ω , thus showing satisfactory electrochemical performance. In conclusion, the excellent capacitance performance of the ultralight and flexible nanomaterials makes them promising candidates as electrode materials. Attributed to the good flexibility and ultralight weight, this proposed electrodes can be directly fabricated into flexible solid-state supercapacitor without any binder and conductive agents.

flexible electrode, supercapacitor, carbonization, electrochemical specific capacitance

doi: 10.1360/N972015-01080