

2018-08-28

Assemblies and Properties of Asymmetric Supercapacitors Based on WO₃/Carbon Cloth

Wen-ke SHAO

Lei ZHAO

Chao LIU

Yan-ying DONG

Yuan-jie ZHU

Qiu-fan WANG

Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission and Ministry of Education, Hubei Province, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, Hubei, China;
YGDF@mail.scuec.edu.cn

Recommended Citation

Wen-ke SHAO, Lei ZHAO, Chao LIU, Yan-ying DONG, Yuan-jie ZHU, Qiu-fan WANG. Assemblies and Properties of Asymmetric Supercapacitors Based on WO₃/Carbon Cloth[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018, 24(4): 351-358.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180124

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss4/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180124

Artical ID:1006-3471(2018)04-0351-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(4): 351-358

Http://electrochem.xmu.edu.cn

WO₃/碳布柔性非对称超级电容器的 组装及性能研究

邵雯柯, 赵 雷, 刘 超, 董艳莹, 朱元杰, 王秋凡*

(中南民族大学, 催化材料科学国家民委-教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 以超级电容器的电极材料制备、性质研究及对组装的非对称超级电容器的性能研究为核心内容, 提高超级电容器电化学性能为主要目的, 采用水热合成法在碳布基底上合成三氧化钨/碳布和活化后的碳布为超级电容器的电极材料. 采用 SEM、XRD 表征方法对制备的材料进行了形貌表征及物相分析; 使用上海辰华电化学工作站对电极材料进行了循环伏安、恒流充放电、交流阻抗等电化学性能测试. 最终得到以三氧化钨/碳布为正极材料、活化后的碳布为负极材料组装成不对称柔性电容器, 进行电化学测试, 其电位窗口提高到 0~1.6 V, 电流密度 61.9 mA·cm⁻² 时, 电容达到 58.96 F·cm⁻², 功率密度 0.48 W·cm⁻² 时, 能量密度为 20.36 mWh·cm⁻², 同时在电流密度 8 mA·cm⁻² 时, 循环 3000 次时表现出良好的循环性能, 相较于对称型超级电容器, 倍率性能更加优异.

关键词: 三氧化钨; 非对称超级电容器; 柔性; 能量密度

中图分类号: O646; TM919

文献标识码: A

近年来, 随着便携式和可穿戴电子设备的发展, 超级电容器作为一种新型储能装置, 柔性超级电容器更是因具有高容量和高充放电性能成为研究的重点^[1]. 而超级电容器中起核心作用的是电极和电解池, 同时它们也是对超级电容器的电化学性能进行改良和优化的切入点. 因此, 开发适合的电极材料和电解液成为改良超级电容器的主要方向, 如何提高其单位面积内储能密度, 寻找新的电极活性材料成为重点.

超级电容器的电极材料大致可以分为三类, 碳基电极、导电聚合物和金属氧化物. 金属氧化物以其良好的电化学性能备受关注^[2]. 金属钨作为过渡金属, 其氧化物具有良好的物理化学性质. 随着纳米技术的快速发展, 具有纳米结构的金属氧化钨更是表现出了作为电极材料的优势, 增大的比表面积、改变的表面能量能调节和提供材料能量, 表面附近的原子物种和那些嵌入在块材中的相比较有不同结合结构^[3], 因此选择金属氧化钨作为电极的正极材料. 另外, 将碳布进行电活化, 增加电容特性, 使其作为负极材料, 与生长在碳布上的三

氧化钨正极材料组装成非对称超级电容器, 将金属氧化钨的法拉第电容特性与有机活性基团的双电层电容特性结合, 在提高超级电容器的电容的基础上增大功率密度^[4]. 具有充放电速度快、功率密度大、内阻小、循环寿命长等优点, 且亦具有容量大、平均电压高、能量密度大的特性^[5].

1 实验

1.1 三氧化钨/碳布材料的制备

配制 3 mol·L⁻¹ 盐酸溶液 20 mL 备用, 取 2.5 mmol 钨酸钠(Na₂WO₃·2H₂O)溶于 30 mL 去离子水中, 通过磁力搅拌器搅拌, 直至固体全部溶解后形成无色透明溶液, 将 pH 计电极浸没在溶液中, 逐滴滴加盐酸溶液, 当 pH 计显示值为 1.20 时, 停止滴加盐酸, 此时的溶液即为所要得到的钨酸溶液.

向钨酸溶液中加入 7 mmol 草酸(固态), 在磁力搅拌下, 使草酸在钨酸溶液中充分溶解后, 加入去离子水稀释至 50 mL, 此时得到三氧化钨溶胶. 将其倒入 50 mL 聚四氟乙烯的高压釜内衬中, 向其加入 2 g 固态(NH₄)₂SO₄, 通过磁力搅拌器搅拌直至(NH₄)₂SO₄ 固体全部溶解, 然后放入一小块碳纤

维布(4 cm × 6 cm),紧贴聚四氟乙烯的高压釜内衬,用高压釜外套将其封闭好后,放置于电热恒温干燥箱中,反应温度为 180 °C,反应时间为 16 h,待反应完成后,取出高压釜,自然冷却至室温,将高压釜中得到的产物通过乙醇,去离子水浸泡后,将产物在 60 °C 下,于干燥箱中加热直至碳布干燥为止,然后置于马弗炉 450 °C 高温灼烧 1 h,得淡黄色的三氧化钨/碳布材料。

1.2 活化后的碳布材料的制备

在活化前,取一块碳纤维布依次由乙醇和蒸馏水进行清洗。之后分别以处理过的碳布、铂电极和饱和甘汞电极为工作电极、对电极和参比电极,以硝酸和硫酸的混合酸($v:v = 1:1$)为电解液构成一个标准的三电极,在一个恒定的 3 V 电压下进行电化学活化,处理时间为 10 分钟。之后用去离子水洗涤,干燥,得到活化后的碳布为负极材料。

1.3 非对称柔性超级电容器的组装

取已准备好三氧化钨/碳布材料与活化后的碳布材料,剪取相应大小。正极为三氧化钨/碳布材料,负极为活化后的碳布材料。取 4.9 g 磷酸液,加入 50 mL 蒸馏水中,摇匀,制备电解质浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸溶液。将正极、隔膜、负极依次放入电解槽中,并用电解质浸湿。

1.4 三氧化钨/碳布材料性能测试

以 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 为电解质溶液,分别以碳布上的氧化钨、铂片电极、Ag/AgCl 电极为工作电极、对电极、参比电极,在上海辰华电化学工作站上测试不同扫速下该电极材料的比容量以及不同电流密度下该材料的充放电性能。

1.5 活化后的碳布材料性能测试

以 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 为电解质溶液,分别以活化后的碳布、铂片电极和 Ag/AgCl 电极为工作电极、对电极和参比电极,在上海辰华电化学工作站上测试不同扫速下该电极材料的比容量以及不同电流密度下该材料的充放电性能。

2 结果与讨论

2.1 三氧化钨/碳布材料的 SEM 形貌分析与 XRD 分析

从图 1A 可以清晰的看到长在碳布上的三氧化钨纳米材料主要为不规则、长向不同的“针形”纳米颗粒排列紧密,互相堆积在一起,纳米线长约 200 nm,宽约 10 ~ 20 nm,这种独特的针形纳米材料互相堆积时有着很多空隙、缝隙,有着较大的比表面积,将其运用于超级电容器具有较大的发展前景。从图 1B 中可以看出,在高倍扫描镜下,“弓”型 WO_3 纳米簇团是由众多很细小的“针形”纳米材料作为基本单元组装起来的,部分纳米簇团与簇团中存在空隙,这就增加了纳米簇团的比表面积,增加了与外界的接触面积,三氧化钨纳米材料颗粒呈簇团状紧紧地包裹着碳布的碳纤维丝上。由此可知,碳布作为三氧化钨的基底是可行的。

图 2 为三氧化钨/碳布的 XRD 的衍射图谱。由图可知,样品的主要衍射峰分别对应于晶体 WO_3 (001)、(020)、(200)、(021)、(220)、(140) 和 (420) 等晶面,与标准卡片(JCPDS NO. 001-0486)相匹配,没有杂峰出现,且(001)和(200)衍射峰强度较高,峰形尖锐,说明产物具有较好的结晶度,结果表明作者采用水热法成功制备了晶体样品 WO_3 。

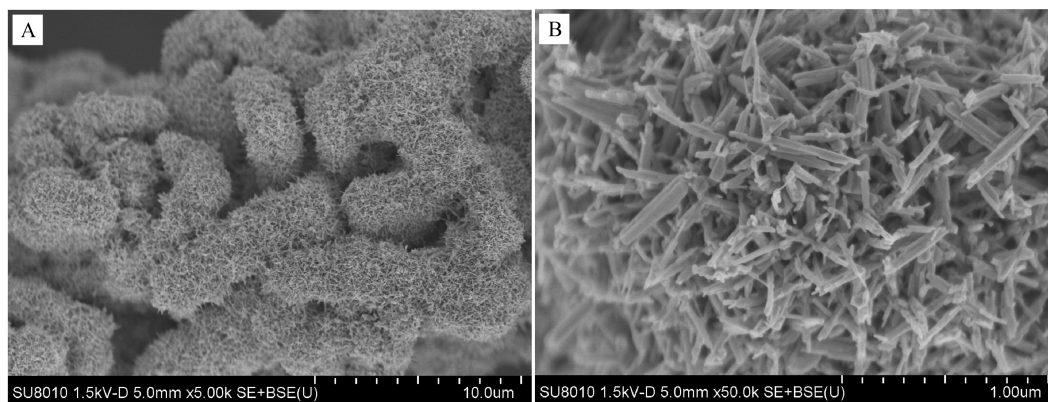


图 1 WO_3 的 SEM 形貌照片

Fig. 1 SEM images of WO_3 nanorods

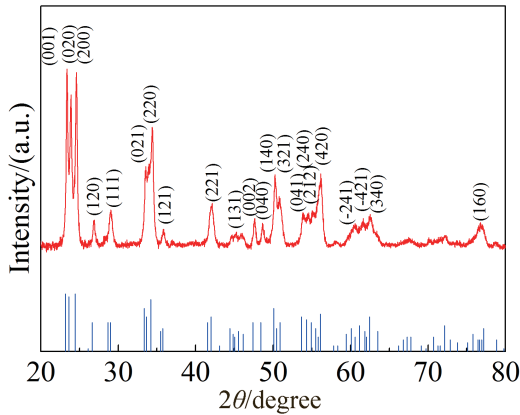


图 2 WO₃ 的 XRD 的衍射图谱
Fig. 2 XRD pattern of WO₃

2.2 活化后的碳布材料的 SEM 及拉曼测试分析

通过图 3A 可以看到活化后的碳布表面具有紧密排列的褶皱,表面相对粗糙,表示碳纤维表面被电化学活化成功修饰.图 3B 是活化后的碳布与标准碳布的拉曼对比图,纯碳布和处理后的碳布的拉曼谱中的 D 峰和 G 峰分别在 1350 cm⁻¹、1590 cm⁻¹ 处,可明显看出氧化处理后的碳布的 I_D/I_G 值从 0.9 升到 1.15,表明氧化后在活化后的碳布表面有更多的氧官能团,故对电极能提供的较优异电化学性能提供了保证.

2.3 三氧化钨/碳布材料性能测试分析

图 4A 为不同扫速下的三氧化钨电极材料循环伏安曲线图,在不同扫速下,-0.6~0.4 V 的电压范围内都存在一对氧化还原峰,对应不同价态的钨的转化.随着扫速的增加,电流也增加,意味着

电极结构具有快速的电荷传输.

图 4B 为三氧化钨电极材料在不同电流密度下的恒流充放电图.从图中曲线可知电压降很小,意味着三氧化钨是很好的电极材料,其充放电曲线并没有表现出很好的氧化还原平台,其法拉第准电容特性并没有完全表现出来.根据放电曲线,用 $C = I \times \Delta t / S \times \Delta V$ (I 代表恒定的放电电流, Δt 代表放电时间, ΔV 代表放电时间的电压降, S 代表电极上三氧化钨样品的面积) 计算电容量.计算的电容量值作为纵坐标,电流密度作为横坐标,曲线显示于图 4C 中.在 2.5、3、3.5、5 mA·cm⁻² 的不同电流密度下,三氧化钨电极的电容量分别是 8948、5599、4074 和 3347 mF·cm⁻²,随着放电电流密度的增加,材料的比容量也随之降低.相比于 Yang 等^[6] 采用真空镀膜方式在 FTO 上沉积的 WO₃ 薄膜在 5 mA·cm⁻² 的电流密度下表现出的 90 mF·cm⁻² 左右的面积比电容有所提高.图 4D 为三氧化钨/碳布的阻抗图,插图中上下分别为半圆区域与等效电路图,图中高频区半圆直径很小,证明电荷传输阻力(R_{ct})很小,且几乎与低频区的直线斜率相同,说明该电极有很好的电容特性,阻抗曲线在实轴上的交点(R_s)约为 1.2 Ω,显示三氧化钨与碳布之间接触表现的内阻小,低频区的直线表示 Warburg 阻力^[7],它来自电解液中氧化还原的粒子在电极界面的扩散, Q_c 代表双电层电容器的常量^[8].直线的斜率大表示材料拥有很高的电容特性.

2.4 活化后的碳布材料性能测试分析

图 5A 为不同扫速下的活化后的碳布材料循环伏安曲线图,在 -0.6~0 V 的电压窗口内,活化后的碳布材料的 CV 曲线类似于理想的双电层电

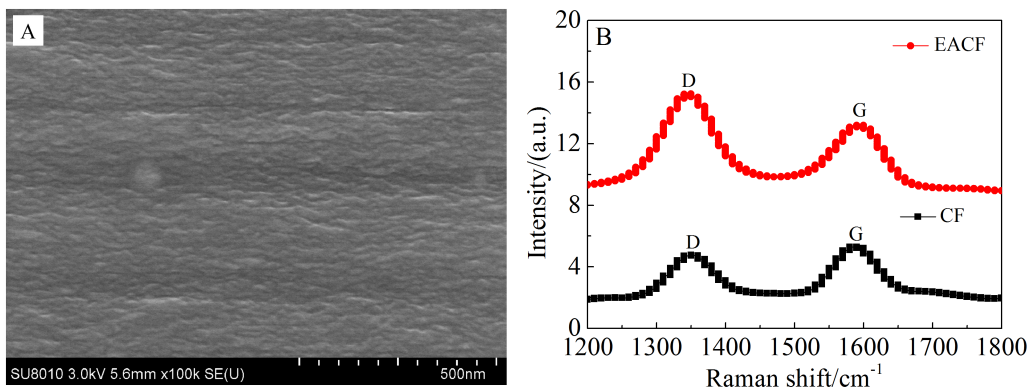


图 3 A. 活化后碳布的 SEM 照片; B. 活化后的碳布 Raman 谱
Fig. 3 A. SEM image of activated carbon cloth; B. Raman spectra of pure cloth and activated carbon cloth

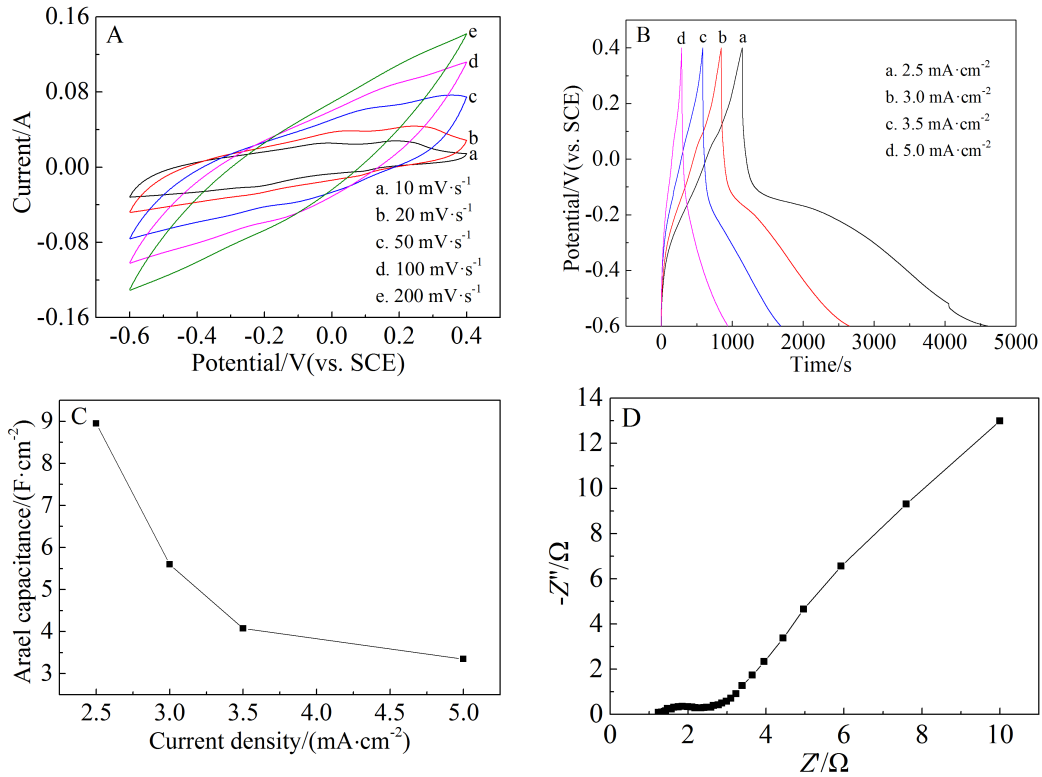


图 4 三氧化钨/碳布的电化学性能

A. 三氧化钨/碳布扫速 10 ~ 200 mV·s⁻¹ 之间的 CV 曲线图; B. 三氧化钨/碳布在电流密度 2.5 ~ 5 mA·cm⁻² 之间的充放电曲线图; C. 三氧化钨/碳布在不同电流密度下的面积电容; D. 三氧化钨/碳布的阻抗图

Fig. 4 Electrochemical properties of WO₃/carbon cloth

A. CV curves at scan rates of 10 to 200 mV·s⁻¹; B. Galvanostatic charge/discharge curves; C. Areal capacitance as a function of current density; D. EIS curve

容^[9]. 图 5B 为活化后的碳布负极材料在不同电流密度下的恒流充放电图. 从图中曲线可知电压降很小, 曲线几乎呈现三角形, 充放电电压随时间基本呈线性关系, 说明其具有双电层电容特性, 但直线并不完美, 因此电极和电解液的界面中存在离子吸脱附^[9]. 根据放电曲线, 用 $C = I \times \Delta t / S \times \Delta V$ (I 代表恒定的放电电流, Δt 代表放电时间, ΔV 代表放电时间的电压降, S 代表电极的表面积) 计算电容量. 计算的电容量值作为纵坐标, 电流密度作为横坐标, 曲线显示于图 5C 中. 在 7、8、10、15、20、30 和 50 mA·cm⁻² 的不同电流密度下, 电极的电容量分别是 1160、1111、956、744、655、490 和 378 mF·cm⁻², 随着放电电流密度的增加, 活化后的碳布负极材料的电容量也随之降低. 通过电化学氧化使碳纤维形成核壳结构 (以高导电的碳为核, 剥离的高表面积碳为壳) 和引入活性官能团, 实现了碳布储能能力的快速提升 2000 倍以上^[10]. 研究表明, 经过该

方法活化的碳布电极具有优越的电化学性能, 以上实验的分析结果中良好的表现出该特性. 图 5D 为活化后的碳布的阻抗图, 从图中可以看出材料内部阻抗很小, 约 1 Ω 左右, 且直线倾斜角度为 45 度以上, 则外部扩散阻抗不大, 表现出良好电容特性^[9].

2.5 非对称柔性超级电容器的性能测试与分析

图 6A 为固定扫描速度为 30 mV·s⁻¹, 非对称超级电容器的电压窗口在 0 ~ 0.8 V 至 0 ~ 1.6 V 之间时, CV 曲线有明显氧化还原峰, 是明显的法拉第准电容^[3]. 随着电压的增大, 氧化还原峰越来越明显, 电极极化现象越来越严重, 相应的电容也会不可避免地减少. 图 6B 为电压窗口在 0 ~ 0.8 V 至 0 ~ 1.6 V 之间、电流密度为 71 mA·cm⁻² 时测得的充放电曲线, 曲线均呈现出良好的对称性三角波, 表现出典型的电容器特性, 并且具有良好的电化学

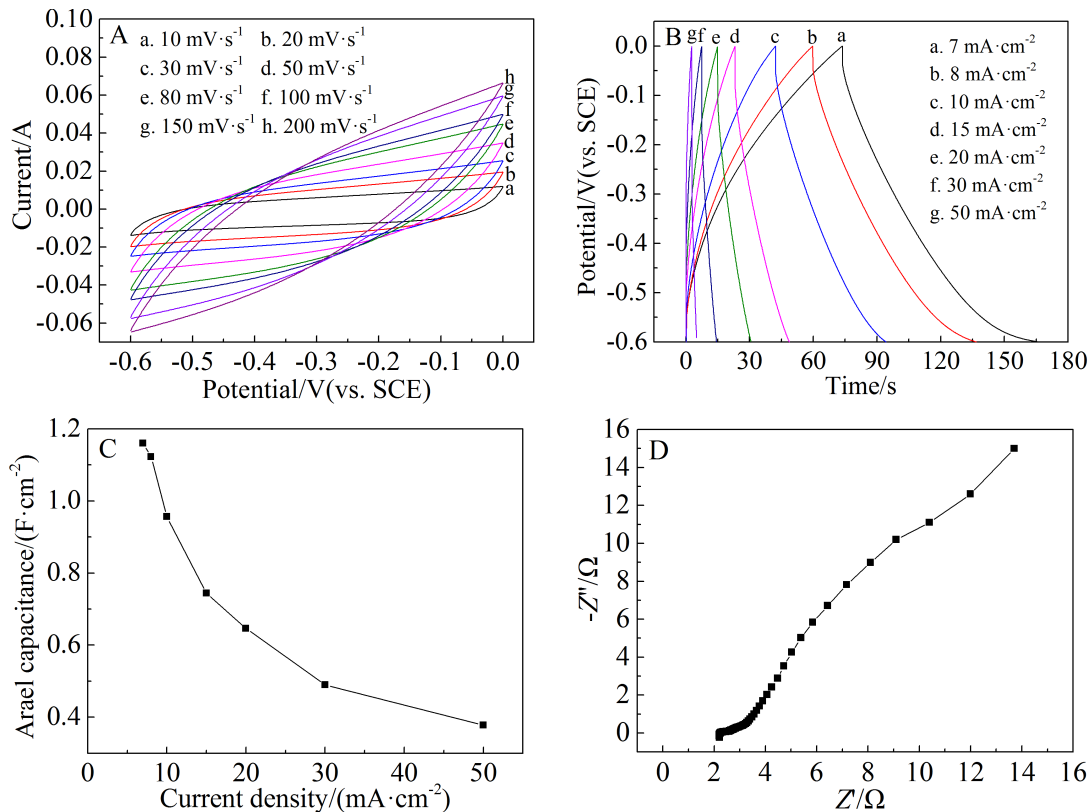


图 5 活化后碳布的电化学性能

A. 活化后碳布在 10~200 mV·s⁻¹ 之间的 CV 曲线图; B. 从 7~50 mA·cm⁻² 之间变化的不同电流密度下的充放电曲线; C. 不同电流密度下的面积电容; D. 活化后的碳布在硫酸电解质中的阻抗图

Fig. 5 Electrochemical properties of activated carbon cloth

A. CV curves at scan rates between 10 to 200 mV·s⁻¹; B. Galvanostatic charge/discharge curves; C. Areal capacitance as a function of current density; D. EIS curve

可逆性. 图中可以看出, 虽然充放电曲线几乎呈现直线, 但电压随时间的变化仍非完美的线性关系, 这说明混合电容器中存在法拉第准电容, 也就是电极和电解液的界面中存在离子的吸脱附或者氧化还原反应. 两种测试表现出的电压窗口提高至 0~1.6 V, 相比于 Wang 等^[3]以 WO₃ 为正负极组装的对称型超级电容器电压窗口 -0.4~0.4 V 明显增大. 图 6C 为在 0~1.6 V 电压窗口下不同扫速测得的 CV 图. 图中曲线几乎呈现矩形, 氧化还原峰明显, 主要是法拉第赝电容.

图 6D 显示在电位 0~1.6 V 内, 不同电流密度下的曲线均呈现出良好的对称性三角波, 表现出典型的电容器特性, 并且具有良好的电化学可逆性. 图中可以看出曲线几乎呈现三角形, 充放电电压随时间线性变化. 图 6E 为非对称超级电容器的阻抗图, 图中半圆部分较小, 表示电极表面电荷转

移阻抗较小. 曲线半圆部分与实轴的交点在原点附近, 则电容器内部阻抗很小. 另直线部分后半段斜率接近 90 度, 表示该超级电容器所用电解液磷酸在电极材料中扩散阻抗很小, 后半段直线斜率接近垂直, 则其扩散阻抗几乎为零. 图 6F 为不同电流密度下的电容, 在循环过程中, 最初比电容有下降, 随后仍有下降趋势, 但最初的剧烈下降说明此器件有初始的激活过程. 从图 6G 可以看出非对称型超级电容器的功率密度与能量密度都比对称型超级电容器高很多, 高的能量密度依赖于高的电压窗口 0~1.6 V, 具有良好的大电流放电性能. 图 6H 为不同循环次数下电容保持率. 经过 3000 次的循环后, 器件的保持率依旧在 80% 以上, 比电容基本保持稳定. 相比于 Wang 等^[3]以 WO₃ 为正负极组装的对称型超级电容器, 在循环 2000 次表现出的电容保持率 75% 左右, 此器件的电容性能较好.

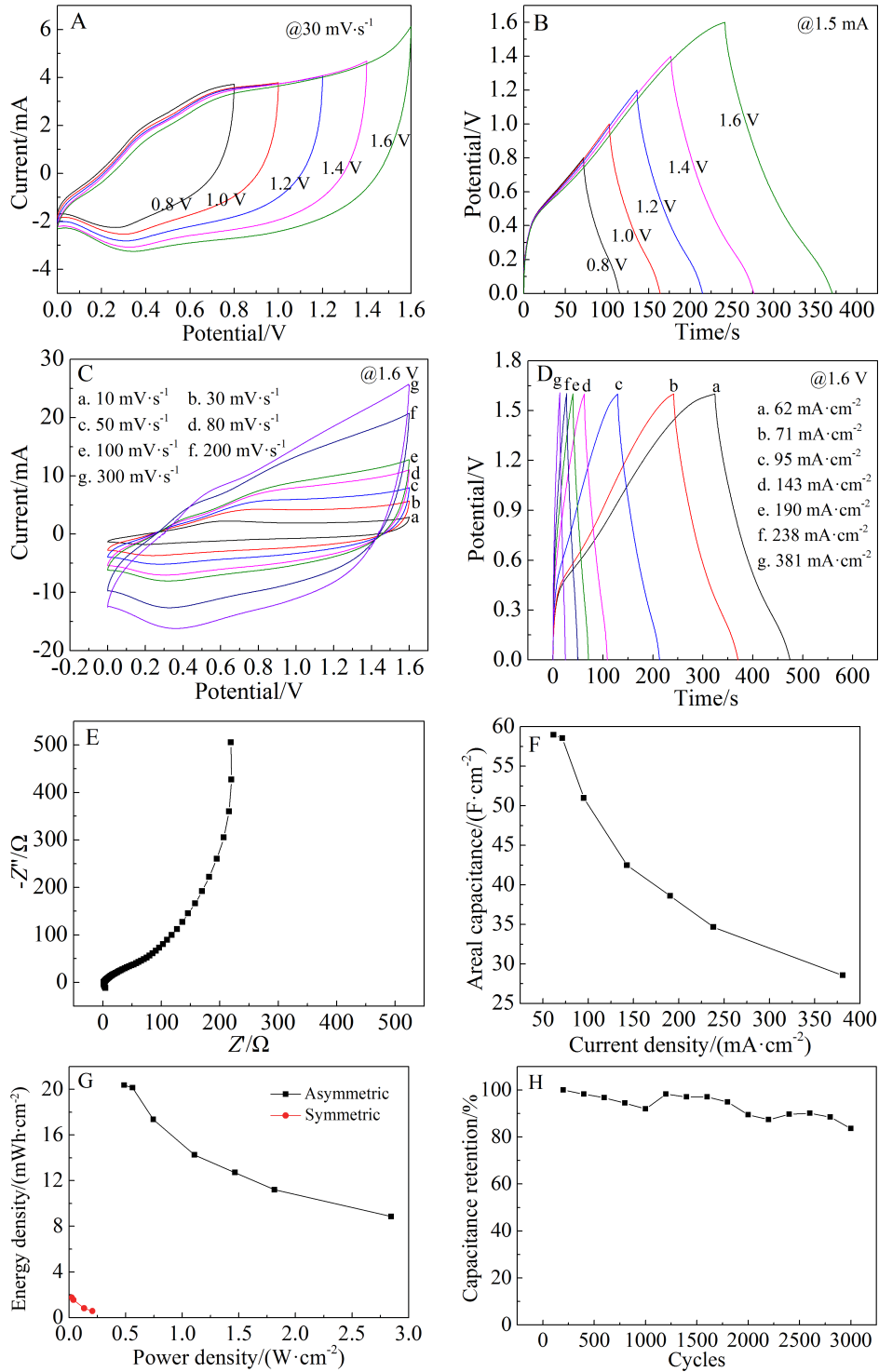


图 6 对称重型超级电容器的电化学性能 A. 扫速为 $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 不同电压窗口下的 CV 曲线; B. 不同电压窗口下的充放电曲线; C. 扫速在 $10 \sim 300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间的循环伏安曲线; D. 从 $62 \sim 381 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 之间变化的不同电流密度下的充放电曲线; E. 非对称超级电容器阻抗图; F. 不同电流密度下的电容; G. 对称型与非对称型超级电容器在不同电流密度下的功率密度所对应的能量密度对比图; H. 不同循环次数下的电容保持率

Fig. 6 Electrochemical properties of asymmetric supercapacitor

A. CV curves under different potential windows at scan rate of $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; B. Galvanostatic charge/discharge curves under different potential windows at 1.5 mA ; C. CV curves at $0 \sim 1.6 \text{ V}$ with scan rates between 10 to $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; D. Galvanostatic charge/discharge curves at different current densities; E. EIS curve; F. Areal capacitance vs. current density; G. Ragone plots; H. Capacitance retention as a function of cycle number

3 结论

三氧化钨/碳布纳米材料在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 电容为 $3347 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 阻抗测试下表现出良好的电容特性. 活化后的碳布材料在 $7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 电容为 $1160 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 同时阻抗测试下也表现出良好的电容特性. 三氧化钨/碳布与活化后的碳布组装的非对称超级电容器表现出良好的电容特性, 电位窗口提高到 $0 \sim 1.6 \text{ V}$, 电流密度 $61.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 电容达到 $58.96 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 功率密度 $0.48 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 能量密度为 $20.36 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-2}$, 同时在电流密度 $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 循环 3000 次时表现出良好的循环性能.

参考文献(References):

- [1] Chen J Z, Xu J L, Zhou S, et al. Amorphous nanostructured FeOOH and Co-Ni double hydroxides for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 21(2): 145-153.
- [2] Jing M J, Hou H S, Banks C E, et al. Alternating voltage introduced NiCo double hydroxide layered nanoflakes for an asymmetric supercapacitor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(41): 227441-22744.
- [3] Wang Y H, Wang C C, Cheng W Y, et al. Dispersing WO₃ in carbon aerogel makes an outstanding supercapacitor electrode material[J]. *Carbon*, 2014, 69(2): 287-293.
- [4] Salunkhe R R, Lin J J, Malgras V, et al. Large-scale synthesis of coaxial carbon nanotube/Ni(OH)₂ composites for asymmetric supercapacitor application[J]. *Nano Energy*, 2015, 11(59): 211-218.
- [5] Lang J W(郎俊伟), Zhang X(张旭), Wang R T(王儒涛), et al. Strategies to enhance energy density for supercapacitors[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2017, 23(5): 507-532.
- [6] Fan Z G, Yan J, Wei T, Zhi L, et al. Asymmetric supercapacitors based on graphene/MnO₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(12): 2366-2375.
- [7] Rakhi R B, Chen W, Cha D, et al. Substrate dependent self-organization of mesoporous cobalt oxide nanowires with remarkable pseudocapacitance[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(5): 2559-2567.
- [8] An C H, Wang W J, Wang Y P, et al. Facile synthesis and superior supercapacitor performances of Ni₂P/rGO nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(14): 4628-4633.
- [9] Hu Y T, Guan C, Feng G X, et al. Flexible asymmetric supercapacitor based on structure-optimized Mn₃O₄/reduced graphene oxide nanohybrid paper with high energy and power density[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 25(47): 7291-7299.
- [10] Wang W, Liu W Y, Zeng Y X, et al. A novel exfoliation strategy to significantly boost the energy storage capability of commercial carbon cloth[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(23): 3572-3578.

Assemblies and Properties of Asymmetric Supercapacitors Based on WO₃/Carbon Cloth

SHAO Wen-ke, ZHAO Lei, LIU Chao, DONG Yan-ying, ZHU Yuan-jie, WANG Qiu-fan*

(Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission and Ministry of Education, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: The demand for a new generation of flexible, portable, and high-capacity power sources increases rapidly with the development of advanced wearable electronic devices. One dimensional (1D) nanowires structures have been demonstrated as one of the most ideal electrode materials in energy storage systems due to their advantages in both microstructures and their high surface areas. Here we report a simple process for large-scale fabrication of self-standing composite film electrodes composed of WO₃ nanorods on carbon cloth. In order to improve the energy density of supercapacitor, we assembled an asymmetric supercapacitor using WO₃ nanorods and activated carbon cloth as positive and negative electrodes, respectively. The scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD) were used to characterize the morphology and structure of the electrode materials, respectively. In addition, cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) test, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were employed to study the electrode materials in a three-electrode system. It was found that the WO₃ nanorods exhibited attractive electrochemical performance as well as remarkable flexibility with the high areal capacitance of 3347 mF·cm⁻² at 5 mA·cm⁻². In addition, to improve the electrochemical performance of activated carbon cloth by introducing function groups onto its surface for producing pseudocapacitance and increasing surface area by electrochemically oxidizing CC in the mixed acid solution, it was also shown the high areal capacitance of 1160 mF·cm⁻² at 7 mA·cm⁻². This method was simpler and more effective compared with the previous strategies for activating carbon materials. The as-fabricated asymmetric supercapacitor based on WO₃/carbon cloth exhibited high areal capacitance of 58.96 F·cm⁻² at 61.9 mA·cm⁻², high energy density of 20.36 mWh·cm⁻² at 0.48 W·cm⁻² with the operation voltage window expanding to 0 ~ 1.6 V, and excellent lifespan after 3000 cycles. This work opens up a novel, low-cost route to design advanced integrated-array and high performance electrode materials for portable supercapacitor application on a large scale.

Key words: WO₃; asymmetric supercapacitor; flexible; energy density