

## 纤维基柔性超级电容器研究进展

刘津玮<sup>1</sup> 杨琳<sup>2,3</sup>

(1. 青岛市产品质量监督检验研究院, 山东 青岛 266000; 2. 山东省纺织科学研究院, 山东 青岛 266032; 3. 山东省特种纺织品加工技术重点实验室, 山东 青岛 266032)

**摘要:** 介绍了纤维基柔性超级电容器工作原理; 详述了不同类型纤维基柔性超级电容器的构成、性能和特点; 并展望了纤维基柔性超级电容器未来的研究方向和趋势。根据组装方式的不同, 纤维基超级电容器主要可分为并列型、扭转型、缠绕型、同轴型和轧制型。并列型纤维基超级电容器制备简便, 但能量存储性能受到限制, 兼容性差; 扭转型和缠绕型纤维基超级电容器具有较高电极间离子交换效率, 操作简便, 耐久性相对较差; 同轴型纤维基超级电容器制备过程相对复杂, 具有较高的电容性能和结构强度; 轧制型纤维基超级电容器制备简便, 能够提高组装器件的储能性能, 但对于制备材料的要求较高。相比其他类型超级电容器, 同轴型纤维基超级电容器具有更高的比容量和电化学性能, 与织物的结合能力更加优异, 将成为制备柔性储能器件和智能纺织品的主要纤维基超级电容器。

**关键词:** 智能纺织品 可穿戴电子设备 柔性储能器件 纤维基柔性超级电容器

**中图分类号:** TQ340.79 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0043(2020)02-0056-04

近年来, 智能纺织品由于其其在人工智能传感系统和能量存储转化系统中的广泛应用而受到学术界的广泛关注<sup>[1-2]</sup>, 同时, 智能可穿戴设备的快速发展极大地促进了柔性储能器件的发展。柔性超级电容器具有质量轻、高柔性、高能量密度并且可用于不同集成系统中的特点<sup>[3-5]</sup>, 受到界的广泛关注, 可穿戴、可弯曲、可拉伸的柔性超级电容器成为目前研究热点之一<sup>[6-7]</sup>。

目前, 纤维基柔性储能器件受到广泛关注, 二维平面织物基柔性超级电容器和纤维基柔性超级电容器得到了较大的发展<sup>[5, 8-9]</sup>。其中, 随着对柔性电子设备可穿戴性要求的提高, 纤维基柔性超级电容器因其具有更好的可拉伸、可弯曲及可编织等性能<sup>[9-10]</sup>, 能够更好地融入纺织品, 能够实现柔性储能器件在智能纺织品应用中的可穿戴化, 已成为研究人员的重点研究方向。

超级电容器也称为电化学电容器, 是一种介于传统电容器和充电电池之间的新型储能装置, 主要是由电极、电解质、绝缘隔膜、集流体等部件组成<sup>[11]</sup>。基于纺织材料的纤维基柔性超级电容器的结构与普通超级电容器的结构相似, 是由导电纤维电极和固态凝胶电解质构成<sup>[10, 12-14]</sup>。对于柔性超级电容器来说, 为了实现整体器件的柔性和高电化学性能, 柔性集流体的选择至关重要, 而由于导电纤维电极优异的导电性能, 在作为极

化电极存储能量的同时, 也可以起到集流体的作用<sup>[3, 15]</sup>。作者综述了近年来纤维基柔性超级电容器的发展, 重点介绍了不同类型纤维基柔性超级电容器的构成、性能和特点, 并展望了未来的研究方向和趋势。

### 1 纤维基柔性超级电容器的工作原理

根据储能机理的不同, 纤维基柔性超级电容器主要有三种储能方式, 包括双电层储能、赝电容储能和复合型储能<sup>[14, 16]</sup>。双电层储能在储能过程中不会发生化学反应, 而是通过电极与电解质之间形成的界面双层来存储能量, 当电极与电解液接触时, 由于库仑力、分子间力、原子间力的作用, 使固液界面出现稳定的、符号相反的双层电荷<sup>[11]</sup>。赝电容也叫法拉第准电容, 是指在电极材料表面或体相的二维或准二维空间上, 电化学活性物质进行欠电位沉积, 发生高度可逆的化学吸附-脱附或氧化-还原反应, 产生与电极充电电位有关的电容<sup>[15, 17]</sup>。而复合型电容是将双电层储能和赝电容储能相结合, 两者之间协同作用, 使其在具有优良导电性的同时可以具有较高的比电容性能。复合型储能是目前纤维基柔性超级电容

收稿日期: 2019-01-13; 修改稿收到日期: 2020-03-09。

作者简介: 刘津玮(1986—), 男, 工程师, 现从事纺织品检测工作。E-mail: wenzhouban2014@126.com。

器中应用最广泛的储能方式<sup>[2,12]</sup>。

## 2 纤维基柔性超级电容器的类型及其特性

由具有高导电性能和电化学反应活性的功能改性纤维组装的纤维基柔性超级电容器具有一维线型结构,由于纤维基柔性超级电容器独特的纤维结构,使其能够通过嵌入、缝纫、编织等方式很好地融入到纺织品中<sup>[18]</sup>。同时,其优异的能量存储性能使其在智能可穿戴器件中具有重要作用<sup>[16,19]</sup>。作为电极的纤维可通过表面改性和纺丝两种方法得到,表面改性是指通过沉积法在纤维材料表面形成电化学反应活性物质层,主要的沉积方法有物理气相沉积、化学气相沉积和电化学气相沉积<sup>[12,20]</sup>;而纺丝法是利用静电纺丝法或湿法纺丝法等,直接将活性物质纺成纤维。根据组装方式的不同,纤维基超级电容器主要可分为并列型、扭转型、缠绕型、同轴型和轧制型<sup>[9,13]</sup>。

### 2.1 并列型纤维基柔性超级电容器

并列型纤维基超级电容器是将两个纤维电极并列排布并在表面涂覆凝胶电解质后组装而成。PU X 等<sup>[21]</sup>分别通过化学镀层法和浸渍涂层法将金属镍和氧化石墨烯沉积到聚酯纤维表面,在氧化石墨烯还原后,将两根纤维并列排放并涂覆聚乙烯醇/磷酸(PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)电解质后组装成柔性纤维基超级电容器;所制备的超级电容器具有优异的储能性能,比电容值达到 72.1 mF/cm<sup>2</sup>,在循环测试 10 000 次后仍能保持 96% 的电容性能,并且在弯曲 180°后其电容性能没有明显的损耗;同时,这种纤维基柔性超级电容器可以缝进织物中,实现柔性储能器件的可穿戴应用。此外,ZHENG X H 等<sup>[14]</sup>通过湿法纺丝法制得氧化石墨烯纤维,然后采用浸渍法将纤维在氧化石墨烯/苯酚甲醛的混合溶液中进行处理,在 800 °C 热还原后得到具有皮芯多孔结构的石墨烯纤维,并将其组装成具有超高面积比电容(391.2 mF/cm<sup>2</sup>)的超级电容器。

### 2.2 扭转型纤维基柔性超级电容器

扭转型纤维基超级电容器为了将两电极之间的强力差异造成的影响降到最低,通常选用相同尺寸和材料的两个纤维状电极在一定的加捻角度下扭转在一起。例如,CAI Z B 等<sup>[8]</sup>通过电化学反应合成的方法将聚苯胺沉积到碳纳米管纤维表面,制备了聚苯胺/多壁碳纳米管复合纤维电极,并将其与另一碳纳米管纤维进行加捻组装成了非对称

纤维基柔性超级电容器。所制备的扭转型纤维基超级电容器具有优异的质量比电容和面积比电容(分别为 274 F/g 和 263 mF/cm<sup>2</sup>),并且直径仅 10~20 μm,相比于其他可携带设备能够更加方便地与织物结合。但是,由于扭转型纤维基柔性超级电容器在制备过程中受到加捻作用,会导致一定的物理形变,特别是在重复多次弯曲、摩擦、挤压和拉伸后,发生断裂损坏,从而引起器件性能的降低。并且,由于作为集流体的金属线质量过大,目前扭转型纤维基超级电容器的研究主要是向无金属纤维电极的方向发展。

### 2.3 同轴型纤维基柔性超级电容器

同轴型纤维基超级电容器的电极具有类似三明治结构的多层状结构,电化学反应活性物质、凝胶电解质以及隔膜通过层层沉积的方式沉积在纤维上。这种结构设计可以在两电极之间提供更大的界面接触面积,有效提高超级电容器的电容性能和稳定性。PAN Z H 等<sup>[19]</sup>通过电化学沉积的方法将镍化钴合金和金纳米颗粒掺杂氧化锰沉积到碳纳米管纤维表面,在涂覆凝胶电解质后用多孔石墨纸包覆,制备成同轴型纤维基柔性超级电容器;组装的器件在 10 V/s 的扫描速率下仍能保持稳定性能,并且电容器具有优异的能量存储性能(体积比能量密度可达 54.36 J/cm<sup>3</sup>)和循环稳定性(循环 10 000 次后仍能保持 90% 的电容性能)。SUN H 等<sup>[22]</sup>根据电鳗发电细胞的串联排列结构设计了一种多器件串联的同轴型纤维基柔性超级电容器,极大地提高了电容器的输出电压。首先,将多壁碳纳米管呈 60°缠绕到合成纤维表面,接着按照一定间隔选择性将多壁碳纳米管擦除;然后将 PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 凝胶电解质涂在相邻两个碳纳米管电极的部分区域以及中间空白区域,再将多个组装器件串联在一起,最终制得纤维基柔性超级电容器,超级电容器的输出电压可达 1 000 V,且在拉伸率为 70% 时,组装器件没有明显的损坏,电容性能也未下降。

### 2.4 缠绕型纤维基柔性超级电容器

为实现柔性超级电容器的可拉伸性能,可通过将一根或者多根纤维电极缠绕在另外一根主纤维电极上,在其表面涂覆凝胶电解质后组装成缠绕型纤维基超级电容器。为了增强柔性超级电容器的拉伸性能,中间的主纤维电极通常选用拉伸性能优异的纤维材料,通过这种方法制备的纤维基柔性超级电容器可以使两电极之间具有较高的

接触面积,从而提高在电化学反应过程中的离子扩散,同时具有优异的可拉伸性能和高电化学比电容的能量存储性能。WANG H M等<sup>[10]</sup>模仿丝瓜蔓结构设计了一种具有超拉伸性能的纤维基柔性超级电容器,首先通过氧化剥离和还原的方法在碳纳米管纤维表面生成了石墨烯,然后通过电化学沉积的方法制备了二氧化锰/石墨烯/碳纳米管复合纤维,且在制备成固态超电容器之后,呈螺旋状缠绕在共聚酯纤维上,用这种方法制备的超级电容器具有极优异的拉伸性能,在拉伸率为850%时仍能正常工作,并且在拉伸率为700%的情况下重复拉伸1000次仍能保持82%的电容性能。然而,与扭转型纤维基柔性超级电容器类似,缠绕型纤维基柔性超级电容器在弯曲状态下也会发生电极之间的分离。此外,在受到较大摩擦时,电极表面的活性物质涂层可能会剥落。

### 2.5 轧制型纤维基柔性超级电容器

纤维基柔性超级电容器主要的结构优势是可以有效缩短两电极之间的距离分布,有效缩短电极间的离子交换的距离。相比于同轴型、缠绕型等纤维基柔性超级电容器复杂的制备方法,轧制方法是一种更加简便的有效提高电容性能的组装方法,但对纤维材料的要求较高。S. YU等<sup>[23]</sup>通过化学沉积的方法将聚苯胺沉积到碳纤维表面,并用PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>凝胶电解质将聚苯胺改性碳纤维束分散成膜状,最后采用轧制的方法将其组装为具有辊状结构的轧制型纤维基超级电容器;所制备的纤维基超级电容器具有极高的质量比能量密度(10.69 kJ/kg),远高于普通的扭转型纤维基超级电容器,并且在不同弯曲状态下,其电容性能没有降低。

### 3 结语

在不用类型的纤维基柔性超级电容器中,并列型纤维基超级电容器制备简便,可批量生产,但是由于两电极之间较低的离子交换区域,因此一定程度上限制其能量存储性能,并且与其他设备的兼容性差;扭转型纤维基超级电容器和缠绕型纤维基超级电容器在提高电极间离子交换效率的同时,具有操作简便的特点,然而在加捻、缠绕及弯曲的过程中会产生较大的摩擦作用,导致电极表面的活性物质剥落,进而影响组装器件的性能,耐久性相对较差;目前,同轴型纤维基超级电容器的研究最多,尽管其制备过程相对复杂,但是

能够有效缩短两电极之间的距离分布及电极间的离子交换距离,在大幅度提高超级电容器电容性能的同时,能够保持较高的结构强度;轧制型纤维基超级电容器制备简便,能够提高组装器件的储能性能,但是对于相关材料的要求较高。

在今后的柔性超级电容器研究中,并列型纤维基柔性超级电容器依然会成为科研人员的热点研究话题,并通过对纤维材料的再修饰和活性材料的选择提高其电容性能;缠绕型纤维基柔性超级电容器主要研究趋势是通过结构设计使其具有高度的拉伸稳定性能,满足在柔性可穿戴应用的需求;扭转型和轧制型纤维基柔性超级电容器由于其本身稳定性或者柔性的影响,可能难以进一步应用到柔性可穿戴电子设备中;同轴型纤维基柔性超级电容器在目前纤维基柔性超级电容器研究中最具发展潜力,其本身结构的优越性和可设计性使其具有更高比容量和电化学性能的同时,与纺织织物的结合能力更加优异,将成为今后纤维基超级电容器在制备柔性储能器件和智能纺织品应用中主要的组装方式。

### 参 考 文 献

- [1] LV Z S, TANG Y X, ZHU Z Q, et al. Honeycomb-lantern-inspired 3D stretchable supercapacitors with enhanced specific areal capacitance [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (50): 1805468.
- [2] LI Z Q, TIAN M W, SUN X T, et al. Flexible all-solid planar fibrous cellulose nonwoven fabric-based supercapacitor via capillarity-assisted graphene/MnO<sub>2</sub> assembly [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 782: 986-994.
- [3] JOST K, DURKIN D, HAVERHALS L M, et al. Natural fiber welded electrode yarns for knittable textile supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5 (4): 1401286.
- [4] NAGARAJU G, CHANDRA SEKHAR S, KRISHNA BHARAT L, et al. Wearable fabrics with self-branched bimetallic layered double hydroxide coaxial nanostructures for hybrid supercapacitors [J]. *ACS Nano* 2017, 11 (11): 10860-10874.
- [5] JIN C, WANG H T, LIU Y N, et al. High-performance yarn electrode materials enhanced surface modifications of cotton fibers with graphene sheets and polyaniline nanowire arrays for all-solid-state supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 270: 205-214.
- [6] CHAN M, ESTÈVE D, FOURNIOLS J Y, et al. Smart wearable systems: current status and future challenges [J]. *Artificial Intelligence in Medicine*, 2012, 56 (3): 137-156.
- [7] LU Y J, TIAN M W, SUN X T, et al. Highly sensitive wearable 3D piezoresistive pressure sensors based on graphene coated isotropic non-woven substrate [J]. *Composites Part A: Applied*

- Science and Manufacturing ,2019 ,117: 202 – 210.
- [8] CAI Z B ,LI L ,REN J ,et al. Flexible ,weavable and efficient microsupercapacitor wires based on polyaniline composite fibers incorporated with aligned carbon nanotubes [J]. *Journal of Materials Chemistry A* ,2013 ,1 (2) : 258 – 261.
- [9] ZHOU Y T ,HUANG Y N ,PANG J B ,et al. Remaining useful life prediction for supercapacitor based on long short-term memory neural network [J]. *Journal of Power Sources* ,2019 ,440: 227149.
- [10] WANG H M ,WANG C Y ,JIAN M Q ,et al. Superelastic wire-shaped supercapacitor sustaining 850% tensile strain based on carbon nanotube @ graphene fiber [J]. *Nano Research* ,2018 ,11 (5) ,2347 – 2356.
- [11] SIMON P ,GOGOTSI Y. *Materials for electrochemical capacitors* [M] // Rodgers P. *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. Singapore: Nature Publishing Group ,2010.
- [12] LI Z Q ,MA Y L ,WANG L H ,et al. Multidimensional hierarchical fabric-based supercapacitor with bionic fiber micro-arrays for smart wearable electronic textiles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* ,2019 ,11 (49) : 46278 – 46285.
- [13] RAJESH M ,RAJ C J ,MANIKANDAN R ,et al. A high performance PEDOT/PEDOT symmetric supercapacitor by facile in-situ hydrothermal polymerization of PEDOT nanostructures on flexible carbon fibre cloth electrodes [J]. *Materials Today Energy* ,2017 ,6: 96 – 104.
- [14] ZHENG X H ,ZHANG K ,YAO L ,et al. Hierarchically porous sheath-core graphene-based fiber-shaped supercapacitors with high energy density [J]. *Journal of Materials Chemistry A* ,2018 ,6 (3) : 896 – 907.
- [15] LAHEÄÄR A ,PRZYGOCKI P ,ABBAS Q ,et al. Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors [J]. *Electrochemistry Communications* ,2015 ,60: 21 – 25.
- [16] LI G X ,HOU P X ,LUAN J ,et al. A MnO<sub>2</sub> nanosheet/single-wall carbon nanotube hybrid fiber for wearable solid-state supercapacitors [J]. *Carbon* ,2018 ,140: 634 – 643.
- [17] SUDHAKAR R. *Mesoporous materials for high-performance electrochemical supercapacitors* [M] // *Mesoporous materials-properties and applications*. London: IntechOpen 2019.
- [18] WANG C ,HU K ,LI W J ,et al. Wearable wire-shaped symmetric supercapacitors based on activated carbon-coated graphite fibers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* ,2018 ,10 (40) : 34302 – 34310.
- [19] PAN Z H ,ZHONG J ,ZHANG Q C ,et al. Ultrafast all-solid-state coaxial asymmetric fiber supercapacitors with a high volumetric energy density [J]. *Advanced Energy Materials* ,2018 ,8 (14) : 1702946.
- [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] PU X ,LI L X ,LIU M M ,et al. Wearable self-charging power textile based on flexible yarn supercapacitors and fabric nanogenerators [J]. *Advanced Materials* ,2016 ,28 (1) : 98 – 105.
- [22] SUN H ,FU X M ,XIE S ,et al. Electrochemical capacitors with high output voltages that mimic electric eels [J]. *Advanced Materials* ,2016 ,28 (10) : 2070 – 2076.
- [23] YU S ,PATIL B ,AHN H. Flexible ,fiber-shaped supercapacitors with roll-type assembly [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* ,2019 ,71: 220 – 227.

## Research progress of fiber-based flexible supercapacitors

LIU Jinwei<sup>1</sup> , YANG Lin<sup>2,3</sup>

(1. *Qingdao Product Quality Supervision and Testing Research Center , Qingdao 266000*; 2. *Shandong Academy of Textile Science , Qingdao 266032*; 3. *Key Laboratory of Special Textile Processing Technology of Shandong Province , Qingdao 266032*)

**Abstract:** The working principle of fiber-based flexible supercapacitor was introduced. The structure , performance and characteristics of different types of fiber-based flexible supercapacitors were summarized. And the future research trend of fiber-based flexible supercapacitor was outlooked. Fiber-based supercapacitors can be divided into parallel type , twisted type , wound type , coaxial type and rolled type according to different assembly methods. Parallel fiber-based supercapacitors are easy to prepare , but exhibit limited energy storage performance and poor compatibility; twisted-type and wound-type fiber-based supercapacitors have high ion exchange efficiency between electrodes , simple operation and relatively low durability; and coaxial fiber-based supercapacitors possess relatively complex preparation and high capacitance and structural strength; and rolled-type fiber-based supercapacitor are easy to prepare and beneficial to improving the energy storage performance of the assembled devices , but acquire high-quality raw materials. Compared with the other four kinds of supercapacitors , coaxial fiber-based supercapacitors will become the primary fiber-based supercapacitor for the preparation of flexible energy storage devices and smart textiles due to not only their higher specific capacity and electrochemical performance but also better combination with fabrics.

**Key words:** smart textiles; wearable electronic equipment; flexible energy storage device; fiber-based flexible supercapacitors