

全纤维基柔性非对称超级电容器的构建与性能研究

邱美佳, 孙鹏*, 麦文杰

(暨南大学物理学系, 思源实验室, 广州市真空镀膜技术与新能源材料重点实验室, 广东省真空镀膜技术与新材料工程技术研究中心, 广东 广州 510632)

摘要: 随着可穿戴电子产品需求的不断增长, 开发高储能性能且机械稳定性优异的柔性电荷存储设备非常必要。采用简易电沉积法, 在柔性的单簇碳纤维(CF)上制备了全纤维基聚苯胺(PANI)和 WO_3 正极, 并匹配成全纤维基柔性非对称超级电容器(ASCs)。结果表明: 当扫描速率为 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 沉积时间为20 min的纳米蠕虫状CF@PANI正极的长度比电容为 $15.17 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而沉积时间为5 min的CF@ WO_3 纳米绒毛负极的长度比电容为 $37.06 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-1}$; 将二者匹配制成准固态ASCs, 该电容器显示出优异的电化学性能及机械稳定性, 其长度比电容高达 $3.89 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-1}$, 并且具有优异的倍率性能; 此外, 这种纤维状的储能器件具有优异的力学稳定性, 以任何角度进行弯曲或缠绕, 其仍能保持电容性能稳定。由于该纤维状器件是基于碳布纤维, 所以很容易将其缝制于衣物中作为可穿戴的储能纺织品。综上, 这种新型的全纤维基ASCs在未来可穿戴电子设备的应用中具有巨大潜力。

关键词: 全纤维基; 柔性; 非对称超级电容器; 力学稳定性

中图分类号: TK02

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)04-0528-09

引文格式: 邱美佳, 孙鹏, 麦文杰. 全纤维基柔性非对称超级电容器的构建与性能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(4): 528-536.

QIU Meijia, SUN Peng, MAI Wenjie. Construction of All Fiber-Based Flexible Asymmetric Supercapacitors and Their Performance Research[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(4): 528-536.

随着柔性电子设备逐渐普及到人们的日常生活中, 为其持续供应能量的柔性电荷存储设备的开发显得尤为重要。有机体系的锂/钠离子电池等器件作为柔性储能设备时存在较大的安全隐患及工艺加工难度^[1]。因此, 有效开发安全、经济环保的柔性水系器件成为研究热点^[2, 3]。在各类水系储能设备中, 超级电容器因其功率密度高、能量密度可观、安全性极高, 以及电极材料易于实现柔性化等优势, 已获得研究者的广泛关注^[4, 5]。

超级电容器根据储能机理一般可分为双电层电容器及赝电容器两类^[6, 7]。双电层电容器主要依靠

电极表面可观的活性比表面积, 实现对电解液中极性离子的有效吸/脱附以存储/释放电荷, 具有可靠的循环稳定性, 但电容量较小, 一般以碳材料为代表^[8-10]。赝电容器又可以细分为氧化还原式赝电容和离子嵌入/脱出式赝电容, 相比于双电层电容, 还具有离子发生价态变化所带来的额外电荷存储, 电容量较大, 但稳定性相对较差, 以过渡金属氧化物、导电聚合物等材料为代表^[11, 12]。为了进一步提升能量密度, 可以通过将正负极材料进行有效匹配及提升电压窗口来实现^[13-16]。

如何将活性储能材料高效、牢固地附着在导电

收稿日期: 2022-06-02

基金项目: 国家自然科学基金(52172202); 广东省自然科学基金(2020A1515110387, 2022A1515011699); 深圳市科技计划项目(JCYJ20200109113606007); 中国博士后科学基金(BX20200150, 2020M683171)

作者简介: 邱美佳(1995-), 女, 广东潮州人, 博士研究生, 主要研究方向为水系超级电容器及锌离子电池的性能优化及电解液调控, E-mail: 414561137@qq.com。

通信作者: 孙鹏(1992-), 男, 广东韶关人, 博士, 主要从事水系储能材料与器件的性能优化、机理分析以及原位监测等相关领域的研究工作, E-mail: sunp0421@jnu.edu.cn。

柔性基底上,是需要持续探索和改进的重要课题。通过各类原位生长策略(水热法、物理/化学气相沉积法、电化学沉积法等),将有助于活性材料与基底之间形成较强的物理或化学相互作用^[17]。电化学沉积法(工业生产中也称为电镀法)是一类操作便捷、普适性高,并且可靠性强的常用策略^[18, 19]。如进一步在宏观一维结构的导电纤维上通过成熟的电化学沉积技术修饰牢固、高性能的活性材料,构筑具有设计灵活、机械柔韧性优异的一体化纤维状非对称超级电容器,则可以有效集成于未来的智能柔性电子设备或衣物中,提升生活及生产质量^[20-24]。

通过在柔性碳纤维(CF)上利用全电化学沉积的方法,分别构筑纳米蠕虫状(PANI)及三氧化钨(WO₃)纳米绒毛(NNPs)材料作为正、负极材料,并进一步组装成为全纤维基一体化的非对称柔性超级电容器。该电容器展现出优异的电化学储能容量(具体性能)及机械稳定性能,可望作为未来各类柔性电子设备的新型能源供给。

1 实验部分

1.1 实验药品及原材料

原材料及实验药品,包括导电碳纤维布(台湾碳能, wos1011)、去离子水(自制)、钨酸钠(AR, 阿拉丁)、硫酸钠(AR, 麦克林)、30%过氧化氢(麦克林)、浓硫酸(98%, 阿拉丁)、苯胺单体(AR, 阿拉丁)和聚乙烯醇1799(AR, 阿拉丁)。

1.2 CF@WO₃纳米绒毛(NNPs)的制备

CF由从完整的导电碳纤维布上剥离下来并裁剪成长度为5 cm的一簇碳纤维构成,在进行生长材料之前用酒精、丙酮和去离子水分别超声清洗15 min,然后根据文献^[25, 26]中的方法在导电的CF上制备WO₃ NFWs。

一般来说,电化学沉积的前驱液中包含0.08 mol·L⁻¹的过氧化氢、0.36 mol·L⁻¹的硫酸和0.1 mol·L⁻¹的钨酸钠。首先在加热到60 °C的去离子水中溶解0.1 mol·L⁻¹的钨酸钠,随后将相应量的过氧化氢和硫酸先后缓慢滴加进入,持续搅拌1—2 min,获得呈现浅黄色的前驱液。将洗净的碳纤维作为阳极,以石墨棒作为阴极,在体系恒电压为2.5 V下进行电化学沉积制备,沉积时间为1—7 min。

1.3 纳米蠕虫状CF@PANI(NWMs)的制备

同理,在洗净裁剪好的CF上沉积PANI

NRs^[25, 27]。相应的电化学沉积的前驱液包括0.5 mol·L⁻¹的硫酸、0.5 mol·L⁻¹的硫酸钠及0.05 mol·L⁻¹的苯胺单体,充分搅拌后获得无色液体。以石墨棒作为对电极、Ag/AgCl作为参比电极、CF作为工作电极,在三电极体系下进行电化学沉积。具体的电化学沉积条件:恒电流为0.5 mA, CF长度为3 cm,沉积时间为5—30 min。

1.4 CF@WO₃//CF@PANI全纤维基准固态非对称超级电容器的组装方法

在组装全纤维基柔性非对称超级电容器之前,需要对准固态电解液进行配置。首先在60 mL浓度为1 mol·L⁻¹的硫酸(H₂SO₄)溶液中,85%条件下加入6 g聚乙烯醇(PVA),持续搅拌4—5 h,配置完成的准固态电解液(H₂SO₄/PVA)为透明的具有一定流动性的粘性物质。然后将纤维基正负极浸泡在准固态电解液H₂SO₄/PVA中约5—10 min后在空气中晾干约30 min,随后将正负极再次浸泡在H₂SO₄/PVA中约5—10 min,将两者进行简单相互卷绕,置于阴凉处干燥半天以上,完成该全纤维基准固态非对称超级电容器的组装。

1.5 表征及电化学测试

材料的微观形貌、晶体结构、成键信息等,分别通过扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Ultra-55)、傅里叶红外光谱仪(FTIR, Tianjin Gangdong Sci. & Tech., FTIR-850)和X射线衍射仪等设备(XRD, Rigaku, MiniFlex600, Cu K α)进行分析。电化学测试包括循环伏安(CV)曲线、计时电位曲线(CP)、电化学阻抗谱测试等,采用电化学工作站(上海辰华CHI 660)进行采集。

2 结果与分析

2.1 活性材料的形貌及成分

正负极的活性材料均采用便捷高效的电化学沉积方法制备,PANI和WO₃牢固地生长在单簇柔性碳纤维上。对于PANI,采用的是恒电流电化学沉积方法。而对于WO₃,则选择了恒电位电化学沉积的方法。图1为不同条件的电沉积方法在碳纤维上制备的PANI NRs及WO₃ NNPs的SEM图。从图1可见:PANI正极的结构为致密均匀的纳米短棒结构,纳米棒直径为100—200 nm,并且之间牢固的连接在一起,形成类似于纳米蠕虫状(NWs)的连续网络,有利于保持其结构的稳定性,以及在外加应力情

况下的机械稳定性;而 WO_3 负极的结构则为均匀覆盖在纤维表面的一层很短的致密纳米绒毛结构,由直径在250—300 nm之间的纳米颗粒堆叠而成,这

种特殊的纳米结构有利于提升材料的活性比表面积,从而有利于实现优异的离子吸附能力和高效的氧化还原性能。

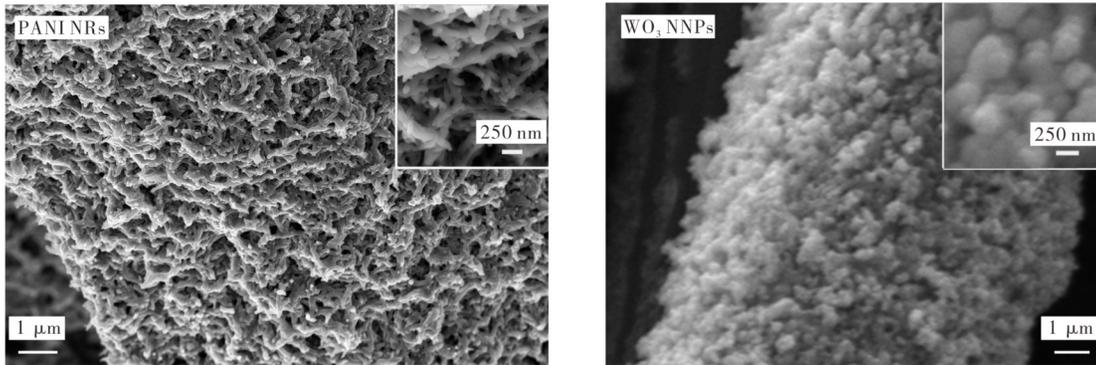


图1 不同条件的电沉积方法制备的PANI NRs及 WO_3 NNPs的SEM照片

Figure 1 SEM images of PANI NRs and WO_3 NNPs obtained by electrodeposition on carbon fibers under different conditions

借助傅里叶红外光谱仪和X射线衍射仪分别对两种活性材料的成分及组成进行进一步确认,结果如图2所示。从图2中FTIR光谱可见,所制备的PANI的FTIR光谱中有多个特征化学键的吸收峰,在 820 cm^{-1} 处为氨基的形变振动峰、在1147和 3442 cm^{-1} 处为C—H的伸缩振动峰、在1224和 1302 cm^{-1} 处为C—N的伸缩振动峰、在1476和 1560 cm^{-1} 处为C—H的伸缩振动峰,这有利证明了

PANI的有效获得。从图2中的XRD可以看出,初始的CF在 $2\theta \approx 25^\circ$ 处为石墨结晶峰,而生长了 WO_3 NNPs后在 $2\theta \approx 23^\circ$ 处多出了一个衍射峰,其对应于标准四方晶系 WO_3 (JCPDS# 53-0434)的(110)晶面。综上所述,通过简便快捷的电化学沉积方法,确实可以有效地在CF上分别制备PANI和 WO_3 两种活性材料,用于作为非对称超级电容器的两极。

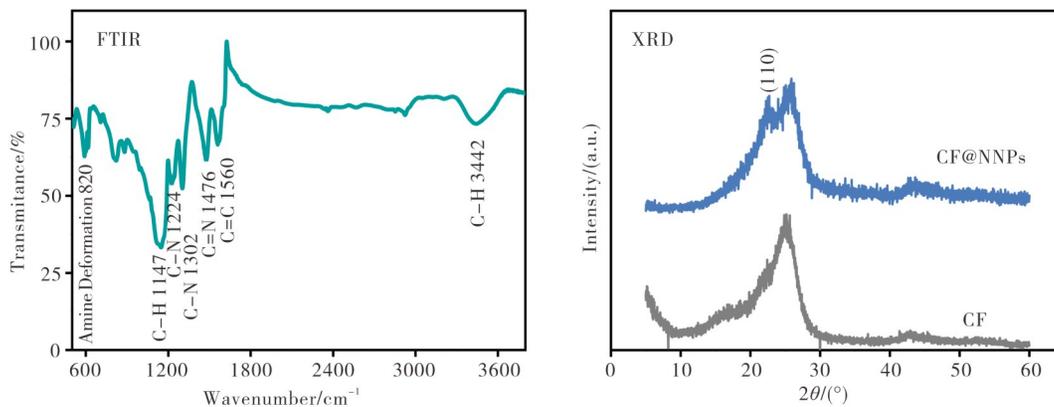


图2 PANI材料的FTIR光谱及 WO_3 NNPs的XRD

Figure 2 FTIR spectrum of PANI NWMs and XRD measurement of WO_3 NNPs

2.2 电极的电化学性能

通过调整电化学沉积时间,对制备的CF@PANI正极及CF@ WO_3 负极的电化学性能进行探究和优化。采用恒电流策略在单簇CF上负载不同量的PANI活性材料,其中恒电流为0.5 mA,

浸没的CF长度为3 cm,沉积时间分别为5、10、20和30 min,采用循环伏安(CV)及恒电流充放电(GCD)对不同沉积时间的CF@PANI的性能进行研究。图3为不同扫速下CF@PANI的电化学性能。从图3可见:随着沉积时间的延长,正极材料的电容量在CV测试的不同扫速下不断提升,在 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的

扫速下沉积时间为 5 min 时的电容量为 $6.16 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而 30 min 的为 $13.57 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-1}$, 然而当沉积时间从 20 min 增加到 30 min 时正极材料的倍率性能显著降低; 扫速从 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 变化到 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 其电容保持率从 82.71% 下降到 72.64%, 这与活性材料的厚度增加而导致离子迁移和电荷传输速度下降有关, 不利于进行高倍率电流快速充电。CF@PANI 正极具备优异的倍率性能, 主要与电沉积过程中会引入 H^+ 掺杂及合适的活性材料厚度相关^[28-29]。

随后, 对不同充放电电流的储能性能进行探究, 与 CV 测试相似的情况是电容存储量随沉积时间的增加而提升。但通过分析其库伦效率(CE)可以发

现, 当沉积时间达到 30 min, 其在小电流下的 CE 值极不理想, 仅为 47.57%, 说明过高载量的 PANI 会导致电荷存储与释放效率降低, 不利于储能设备的高效稳定供能。

通过对比不同沉积时间下的电化学阻抗谱(EIS)对不同沉积时间的电极性能进行分析发现: 在沉积时间为 20 min 时, 电极的等效串联电阻 R_{est} (Nyquist 谱与 x 轴的交点) 均在 11Ω 附近变化; 而当沉积时间达到 30 min 时, 电极的 R_{est} 提升至 13.6Ω , 说明过大的负载量会导致其电荷和离子传导性能下降。因此, 综合考虑电容存储量、倍率性能及电极对离子/电荷的传导能力, 选用沉积时间为 20 min 的 PANI 电极进行后续研究。

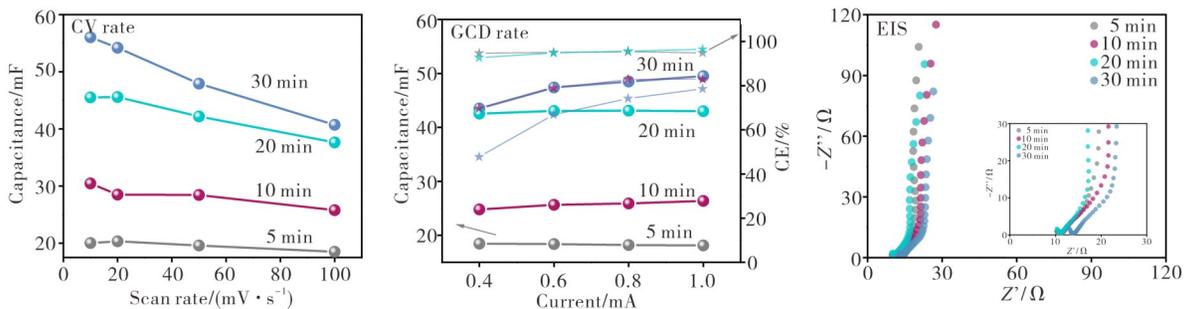


图 3 不同沉积时间下 CF@PANI NRs 纤维状电极的电化学性能

Figure 3 Electrochemical performance of the CF@PANI NRs fiber-shape electrode under different deposition time

图 4 为沉积 20 min 的 CF@PANI NRs 纤维状电极在不同扫速下的电化学性能。从图 4 可以看出: 近似矩形的 CV 曲线在不同扫速下均可以较好保持, 证明其电荷存储行为接近于双电层电容, 具备一定快充能力; 此外, 不同电流下的 GCD 测试曲线几

乎保持良好的三角形对称关系, 进一步证明其储能机理类似于双电层电容模式; 无论是 CV 测试还是 GCD 测试, 该电极的倍率保持能力均十分优异, 在 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下经 600 次循环后, 电容保持率约 70%。

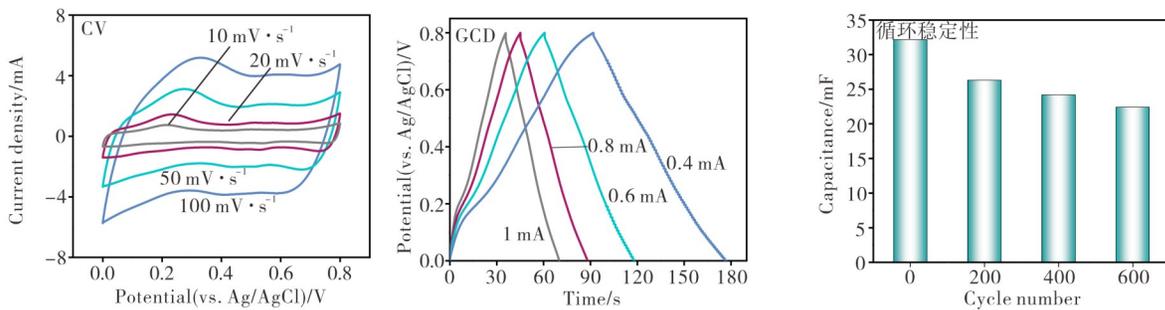


图 4 沉积 20 min 的 CF@PANI NRs 纤维状电极在不同扫速下的电化学性能

Figure 4 Electrochemical performance of the CF@PANI NRs fiber-shape electrode under a deposition time of 20 min

相似的, 也对 CF@ WO_3 负极的制备条件进行了探究。采用恒电位阳极沉积的方法, 在单簇 CF 上

制备 WO_3 负极材料。在正负极电压控制为 2.5 V 及沉积时间分别为 1、3、5 和 7 min 的条件下, 对制备的

活性电极材料的电化学性能进行分析和研究,结果如图5所示。从图5可见:CF@WO₃负极在不同扫速的CV曲线测试中计算存储的电容量,相较于CF@PANI正极,CF@WO₃负极的倍率性能整体较差,沉积时间从1 min提升至7 min过程中,其倍率性能经历先提升后下降的过程,从10 mV·s⁻¹变化到100 mV·s⁻¹的电容保持率分别为31.64%、45.55%、43.90%和28.02%(分别对应沉积时间为1、3、5和7 min),这是由于刚开始纳米绒毛结构的WO₃载量的增加对于离子传输有一定帮助作用,但当沉积的WO₃活性材料过厚,一定程度上限制了高倍率下电

荷/离子的传输性能,导致最终倍率的衰减;类似的结果也可以从GCD测试曲线计算的电容量倍率性能发现,当沉积时间从5 min增加到7 min时,其库伦效率也发生了明显的降低,在1.5 mA的电流下CE值仅为72.86%,说明过厚的活性材料削弱了其充放电过程的整体效率;进一步对比EIS的变化情况可以发现,其R_{est}数值发生了先下降后上升的过程,证明合适厚度的活性电极材料有利于电荷/离子的传输。因此,综合考虑上述讨论以及与CF@PANI正极的容量匹配性能,选用5 min沉积时间的CF@WO₃负极进行后续研究。

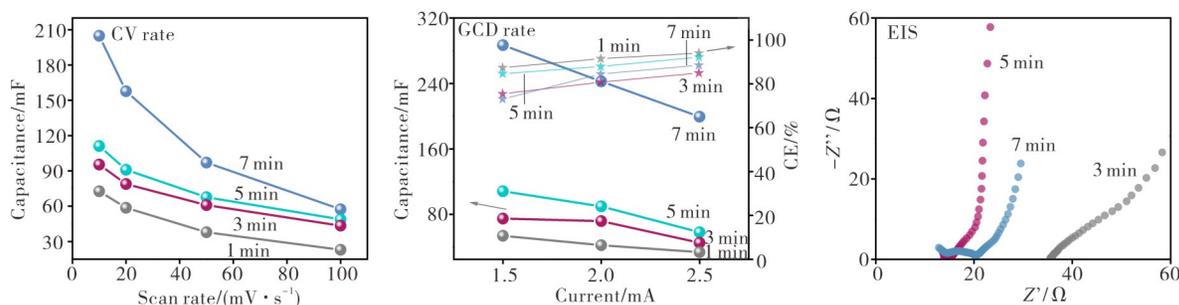


图5 不同沉积时间下CF@WO₃ NNPs纤维状电极的电化学性能

Figure 5 Electrochemical performance of the CF@WO₃ NNPs fiber-shape electrode under different deposition times

图6为沉积时间为5 min的CF@WO₃ NNPs纤维状电极的电化学性能。通过对5 min沉积时间的CF@WO₃负极进行不同扫速下的CV测试及不同电流下的GCD测试可以发现:其电荷存储过程与双电层电容常规行为相差较大,其CV曲线并非表现为准矩形,而是对称的小船形状;GCD曲线出现了

明显的平台过程,证明了H₂SO₄中的H⁺需要发生相对缓慢的嵌入/脱出过程才能有效地从WO₃中存储和释放;其循环稳定性要优于CF@PANI正极,在100 mV·s⁻¹的扫速下经600次循环后,电容保持率约94%。

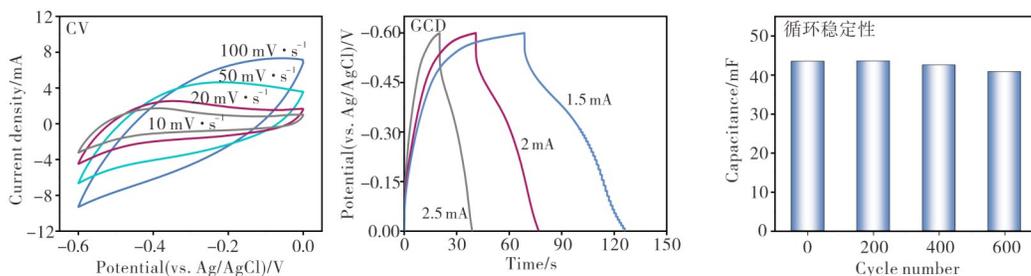


图6 沉积时间为5 min的CF@WO₃ NNPs纤维状电极的电化学性能

Figure 6 Electrochemical performance of the CF@WO₃ NNPs fiber-shape electrode under a deposition time of 5 min

2.3 全纤维基柔性非对称器件的电化学性能及机械稳定性

通过对电极材料的优化,选用沉积时间为20

min的CF@PANI正极和沉积时间为5 min的CF@WO₃负极,将两者经一定制备流程进行组装即可获得全纤维基的一维线状非对称超级电容器(ASCs),其器件结构示意图如图7所示。

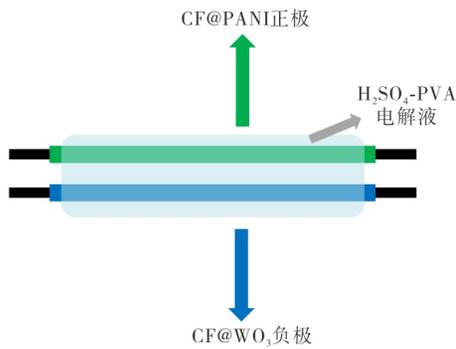


图7 全纤维基非对称超级电容器 (CF@PANI//CF@WO₃ ASCs)的结构示意图

Figure 7 Structure scheme of the all-fiber based asymmetric supercapacitors (CF@PANI//CF@WO₃ ASCs)

通过对照 100 mV·s⁻¹下正负极的 CV 曲线发现,两者具有较好的电荷匹配关系(存储电荷量

$Q_{\text{PANI}}=30.11 \text{ mC}$ 和 $Q_{\text{WO}_3}=29.30 \text{ mC}$),因此有望二者搭配获得优异的非对称器件性能。图8为全纤维基非对称超级电容器 (CF@PANI//CF@WO₃ ASCs)的电化学性能。从图8可见:通过测试构建的CF@PANI//CF@WO₃ ASCs在不同扫速下CV曲线及不同电流下的GCD曲线发现,器件具有优异的倍率性能,CV测试扫速从 10 mV·s⁻¹变化到 100 mV·s⁻¹的电容量保持率为 83.33%,GCD测试电流从 0.2 mA 提升至 0.8 mA 的电容量保持率也高达 82.62%。

随后,还对CF@PANI//CF@WO₃ ASCs的机械性能进行了一定探究。从图9可见,通过对全纤维器件在初始状态、弯曲状态(约90°)及缠绕状态下进行的相应的电化学性能测试发现,器件经过力学形变后其电容存储性能并没有下降反而获得一定程度的提升,这可能是在弯曲和缠绕过程中H₂SO₄-PVA准固态电解质与正负极材料获得了更加充分

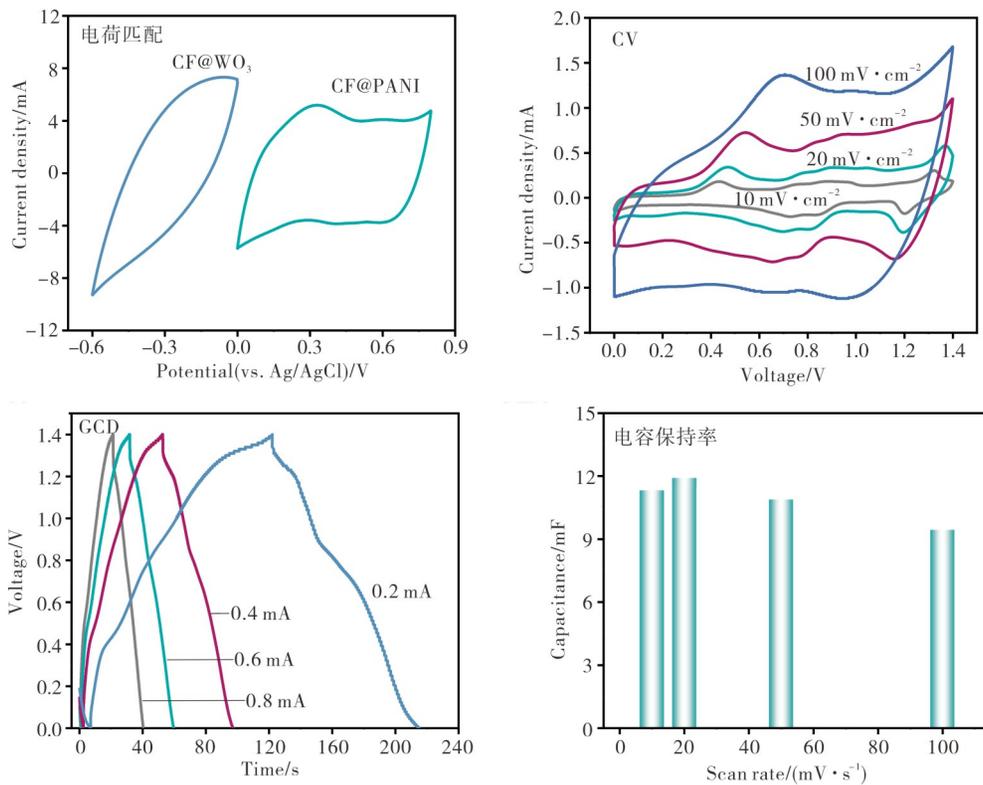


图8 正负极的电荷匹配情况及全纤维基非对称超级电容器(CF@PANI//CF@WO₃ ASCs)的电化学性能

Figure 8 The charge match between positive and negative sides and electrochemical performance of the all-fiber based asymmetric supercapacitors (CF@PANI//CF@WO₃ ASCs)

的接触,最终导致电荷/离子的传输能力获得一定程度的提升,因此增加了少许的电容量。全纤维基非对称超级电容器 ASCs 具有优异的能量存储性能,在 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下可获得 $5.11 \mu\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的

能量密度,以及 $198.15 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的功率密度。与其他纤维状超级电容器相比,全纤维基非对称超级电容器的性能与之相当或更优^[22, 30-33]。

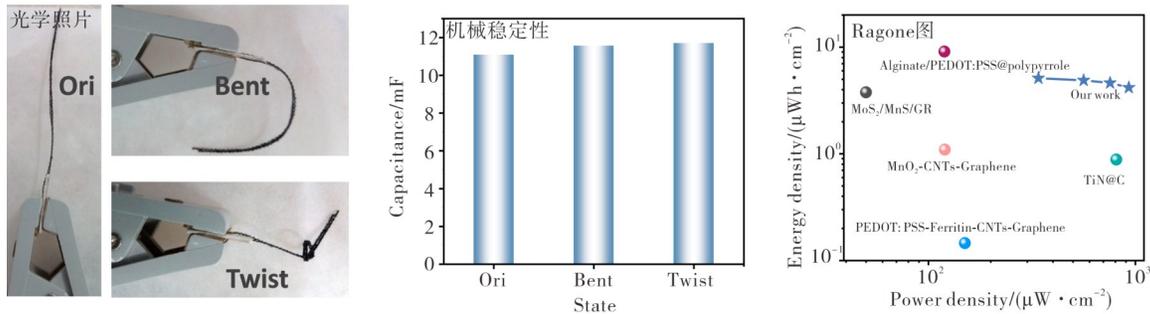


图9 全纤维基非对称超级电容器(CF@PANI//CF@WO₃ ASCs)电化学性能的比较

Figure 9 The electrochemical comparison of the all-fiber based asymmetric supercapacitors (CF@PANI//CF@WO₃ ASCs)

3 结论

运用便捷高效的电化学沉积策略,在单簇导电碳纤维(CF)上分别构建了纳米蠕虫状聚苯胺(PANI NWMs)及三氧化钨纳米绒毛结构(WO₃ NNPs)的活性材料,组合为全纤维基非对称超级电容器(ASCs)。通过调控不同的电化学沉积时间,综合考虑电容存储性能及电荷/离子传导性能,筛选了沉积时间为 20 min 的 CF@PANI 及沉积时间为 5 min 的 CF@WO₃ 分别作为正负极材料。CF@PANI 正极,在 $10 \text{ m}\cdot\text{V}^{-1}$ 扫速下电容存储性能可达 $15.17 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-1}$,扫速从 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 变化到 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时其电容保持率为 82.71%。而 CF@WO₃ 负极,在 $10 \text{ m}\cdot\text{V}^{-1}$ 扫速下电容可达 $37.06 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-1}$,扫速从 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 变化到 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 其电容保持率为 43.90%。构建的非对称超级电容器同样具备优异的电化学性能, $10 \text{ m}\cdot\text{V}^{-1}$ 扫速下电容量达 $3.89 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-1}$,扫速从 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 变化到 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时其电容保持率为 83.33%。此外,CF@PANI//CF@WO₃ ASCs 还具备优异的机械柔韧性,经弯曲和缠绕后其电容性能还有一定的提升,有力证明了其可用于为未来各类柔性可穿戴电子器件提供电荷供应的潜力。

参考文献:

- [1] SIMON P, GOGOTSI Y, DUNN B. Materials science—Where do batteries end and supercapacitors begin[J]. Science, 2014, 343: 1210-1211.
- [2] CHAO D, ZHOU W, XIE F, et al Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications[J]. Sci Adv, 2020, 21 (6): 4098.
- [3] CHAO D, QIAO S Z. Toward high-voltage aqueous batteries: super- or low-concentrated electrolyte [J]. Joule 2020, 4 (9): 1846-1851.
- [4] CHEN W, GU J, LIU Q, et al. Two-dimensional quantum-sheet films with sub-1.2 nm channels for ultrahigh-rate electrochemical capacitance [J]. Nat Nanotechnol, 2022, 17 (2): 153-158.
- [5] MILLER J R, SIMON P. Electrochemical capacitors for energy management[J]. Science, 2008, 321: 651-652.
- [6] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nat Mater, 2008, 7 (11): 845-854.
- [7] ZHAO J, BURKE A F. Electrochemical capacitors: Performance metrics and evaluation by testing and analysis[J]. Adv Energy Mater, 2020, 200: 2192.
- [8] XIE P, YUAN W, LIU X, et al Advanced carbon nanomaterials for state-of-the-art flexible supercapacitors [J]. Energy Storage Mater, 2021, 36: 56-76.
- [9] LIN T, CHEN I W, LIU F, et al Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for

- electrochemical energy storage[J]. *Science*, 2015, 350: 1508-1513.
- [10] 段维振,张海燕,张尚尚. 二维碳化钛/多孔碳纤维的制备及性能研究[J]. *材料研究与应用*, 2022, 16 (2): 269-274.
- [11] AUGUSTYN V, SIMON P, DUNN B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7 (5): 1597.
- [12] CONWAY B E. Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage [J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 138 (6): 1539-1548.
- [13] HUANG J, YUAN K, CHEN Y. Wide voltage aqueous asymmetric supercapacitors: Advances, strategies, and challenges[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 32 (4): 2108107.
- [14] SHAO Y, EL-KADY M F, SUN J, et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors [J]. *Chem Rev*, 2018, 47: 754.
- [15] WU N, BAI X, PAN D, et al. Recent advances of asymmetric supercapacitors [J]. *Adv Mater Interface*, 2020, 8 (1): 2001710.
- [16] XIONG T, TAN T L, LU L, et al. Harmonizing energy and power density toward 2.7 V asymmetric aqueous supercapacitor[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 14 (8): 1702630.
- [17] SUN P, QIU M, LI M, et al. Stretchable Ni@NiCoP textile for wearable energy storage clothes [J]. *Nano Energy* 2019, 55: 506-515.
- [18] YAN Z, LIU H, HAO Z, et al. Electrodeposition of (hydro) oxides for an oxygen evolution electrode [J]. *Chem Sci*, 2020, 11(39): 10614-10625.
- [19] PU J, SHEN Z, ZHONG C, et al. Electrodeposition technologies for Li-based batteries: New frontiers of energy storage [J]. *Adv Mater*, 2020, 32 (27) : e1903808.
- [20] 郑贤宏,胡侨乐,聂文琪,等. 纤维状柔性超级电容器的研究进展[J]. *精细化工*, 2021, 38: 2393-2403.
- [21] CHAI Z, ZHANG N, SUN P, et al. Tailorable and wearable textile devices for solar energy harvesting and simultaneous storage [J]. *ACS Nano*, 2016, 10 (10) : 9201-9207.
- [22] SUN P, LIN R, WANG Z, et al. Rational design of carbon shell endows TiN@C nanotube based fiber supercapacitors with significantly enhanced mechanical stability and electrochemical performance [J]. *Nano Energy*, 2017, 31: 432-440.
- [23] CHEN D, JIANG K, HUANG T, et al. Recent advances in fiber supercapacitors: Materials, device configurations, and applications [J]. *Adv Mater*, 2020, 32 (5): e1901806.
- [24] YU D, QIAN Q, WEI L, et al. Emergence of fiber supercapacitors [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44 (3) : 647-662.
- [25] SUN P, LIU Y, QIU M, et al. In situ monitoring small energy storage change of electrochromic supercapacitors via perovskite photodetectors [J]. *Small Methods*, 2019, 56: 1900731.
- [26] QIU M J, SUN P, SHEN L, et al. WO₃ nanoflowers with excellent pseudo-capacitive performance and the capacitance contribution analysis [J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4 (19): 7266-7273.
- [27] ZHONG Y, CHAI Z, LIANG Z, et al. Electrochromic asymmetric supercapacitor windows enable direct determination of energy status by the naked eye [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9 (39): 34085-34092.
- [28] STEJSKAL J, HLA VATÁ D, HOLLER P, et al. Polyaniline prepared in the presence of various acids: A conductivity study [J]. *Polym Int*, 2004, 53 (3) : 294-300.
- [29] YOO J E, BUCHOLZ T L, JUNG S, et al. Narrowing the size distribution of the polymer acid improves PANI conductivity [J]. *J Mater Chem*, 2008, 18 (26) : 3129.
- [30] KANG Q, ZHAO J, LI X, et al. A single wire as all-inclusive fully functional supercapacitor [J]. *Nano Energy* 2017, 32: 201-208.
- [31] SIM H J, CHOI C, LEE D Y, et al. Biomolecule based fiber supercapacitor for implantable device [J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 385-392.
- [32] ZHOU C, HONG M, YANG Y, et al. Laser-induced bi-metal sulfide/graphene nanoribbon hybrid frameworks for high-performance all-in-one fiber supercapacitors [J]. *J Power Sources*, 2019, 438: 11245.
- [33] ZHOU Q, TENG W, JIN Y, et al. Highly-conductive PEDOT: PSS hydrogel framework based hybrid fiber with high volumetric capacitance and excellent rate capability [J]. *Electrochim Acta*, 2020, 334: 135530.

Construction of All Fiber-Based Flexible Asymmetric Supercapacitors and Their Performance Research

QIU Meijia, SUN Peng*, MAI Wenjie

(Siyuan Laboratory, Guangzhou Key Laboratory of Vacuum Coating Technologies and New Energy Materials, Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center of Vacuum Coating Technologies and New Materials, Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: With the increasing demand for wearable electronic products, it is necessary to develop flexible energy storage devices with high capacity and excellent mechanical stability. In this paper, all-fiber based polyaniline (PANI) and WO_3 electrodes were prepared on a single cluster of flexible carbon fiber (CF) by a simple electrodeposition method, and then fabricated into all-fiber flexible asymmetric supercapacitors (ASCs). The results show that under the scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, the length ratio capacitance of the CF@PANI nanoworm positive electrode deposited for 20 min is $15.17 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-1}$, and the CF@ WO_3 nanonap negative electrode with a deposition time of 5 min is $37.06 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-1}$. The quasi-solid ASCs showed excellent electrochemical performance and mechanical stability, with a length capacitance of up to $3.89 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-1}$ and excellent rate performance. In addition, the fiber energy storage device has excellent mechanical stability and can be bent or twisted at any angle while maintaining the capacitance stability. Because the fiber is based on carbon fabric, it can be easily knitted into clothes as a wearable energy storage textile. In conclusion, this type of all-fiber based ASCs has great potential for future wearable electronics applications.

Keywords: all fiber-based; flexible; asymmetric supercapacitors; mechanical stability

(学术编辑:褚欣)