

柔性超级电容器及其研究进展

魏振山, 吴磊, 李龙, 吉跃

(西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:在众多可穿戴储能设备中柔性超级电容器凭借其功率密度大而受到广泛关注。对超级电容器的分类及组成进行综述;根据设备结构将柔性超级电容器分为一体化超级电容器和非一体化柔性超级电容器;详细介绍两种结构超级电容器的研究进展并分析各自的优劣;总结柔性超级电容器在可穿戴产品中所面临的挑战,对其在智能可穿戴领域未来的发展方向进行展望,为解决可穿戴超级电容器的研究和实际应用提供一些新思路。

关键词:柔性超级电容器;电极材料;电解质材料;结构设计

中图分类号:TM 53

文献标志码:A

文章编号:1673-0356(2023)03-0001-05

可穿戴电子产品正进入一个追求多功能和智能化的发展阶段,跨越这一步不仅要求各种电子元件的尺寸小型化,更重要的是将其融入穿戴之中。目前,电子产品对轻便、高灵活性、可拉伸和可清洗储能模块的需求不断增加,同时,便携式和可穿戴电子产品的发展大大促进了人们对小型柔性超级电容器的需求^[1]。此外,传统的储能设备(电池和刚性超级电容)充电频繁且不方便,因此,结合能量收集和能量储存技术的可穿戴自充电电力系统可能是潜在的解决方案。

与传统电池相比,超级电容器提供的电荷存储是基于电解液通过极化电极的静电吸引产生的电荷积累或氧化还原活性物质产生的赝电容,因此能提供更高的功率密度、更长的循环寿命和更快的充放电操作^[2]。然而,超级电容也面临着能量密度偏低的难题。所以,在保证超级电容器柔性及灵活性的前提下,如何最大限度提高其能量密度是超级电容器研究领域最核心的问题。从超级电容器的分类、材料特性及发展现状对柔性超级电容器进行综述,以期高性能柔性超级电容器的发展提供参考。

1 超级电容器分类

超级电容器主要由集流体、电极、电解质及隔膜等部分组成。其储能原理是通过电解质和电解液之间界面上电荷分离形成的双电层电容来贮存电能^[3],可根

据储能与转化机理分为双电层电容器、赝电容器和混合三类超级电容器。

1.1 双电层电容器

在双层电容中,能量的存储方式类似于传统的并联电容,通过电荷分离进行存储,但比传统电容保持更多的能量。这是由于电荷分离发生在一个相对小距离的情况下,电双层可以建立在一个特定的电极和它的邻近电解质之间。此外,大量的孔洞提供了较大的表面积,可以在电极上保持较高的能量。因为离子在电极表面进行简单的迁移,这种能量存储机制可以快速响应。然而,在电解槽、燃料电池、电池中该效应通常被认为是一种副反应,不被看作为主要能量存储机制。相反,超级电容器工作原理正是基于该效应,这就要求超级电容器在设计和研发过程中要尽量最大化该效应。

1.2 赝电容器

赝电容(准法拉第电容)是在电极表面,电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。产生和电极充电电位有关的电容,是金属氧化物、金属碳化物、导电聚合物超级电容器能量存储的主要机制^[4]。赝电容在非静电基下存在较大的电容,这是由于可逆的法拉第型电荷转移引起的。此外,当活性材料或有效表面数量有限时,会产生与电化学电荷转移过程有关的电容。最新研究的赝电容材料是过渡金属氧化物及导电聚合物,如锰氧化物(MnO₂)、聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)或聚噻吩(PTH)的衍生物(如聚3,4-乙烯二氧噻吩)等。

收稿日期:2022-10-08;修回日期:2022-10-19

第一作者:魏振山(1998—),男,硕士研究生,研究方向为智能纺织品,E-mail:1553716318@qq.com。

1.3 混合型超级电容器

混合型电化学超级电容器是一种介于二次电池与超级电容器之间的储能装置,相较于双电层电容器,有更高的能量密度。混合型超级电容器的一极和传统电池一样,通过电化学反应进行储能,另一极通过双电层储能。由于电池电极具有高能量密度,而两者相结合会带来更高的工作电压,混合型超级电容器的充放电速度、内阻、循环稳定性主要是由电池电极决定的,由于其有更高的能量密度,目前在柔性超级电容器中同样是研究热点。

2 电极材料与电解质材料

超级电容器电极可以由多种材料制成,如碳材料、导电聚合物和金属氧化物。材料的选择取决于电容的类型或储能机制。其中对于双层电容,通常采用碳材料;对于赝电容,则采用金属氧化物和导电聚合物;而对于兼具两种电容类型的电容器,采用碳与金属氧化物或导电聚合物的复合材料。

2.1 电极材料

2.1.1 碳材料

碳材料由于高导电性和与其他材料的相容性而被用于制备超级电容器电极,其可控的孔隙结构提供了更高的比表面积。

由于石墨和富勒烯具有良好的结构和功能,研究人员将其应用于电化学体系中的电极材料。从石墨中可以提取出单层碳原子,即石墨烯,是一种广泛应用于电化学系统的材料。富勒烯通常是空心球体、椭球或圆柱形的,如碳纳米管^[5]。碳纤维的直径一般在10 μm 左右,孔径分布非常致密,由于其微小的结构,碳纤维的孔隙主要位于表面,这为活性位点提供了良好的接近性。因此,在碳纤维中,气孔的直径和长度更容易被调节,从而实现高吸附率和吸附能力,这些优良特性使碳纤维成为一种非常有潜力的储能器件电极材料。而活性炭作为纤维状结构多孔碳的一种,具有多孔结构、吸附能力强等优点,通常为了获得高孔隙率以满足特定应用的要求,活性炭纤维可以通过热处理由碳纤维制备。在这种处理方式下,可以获得更大的表面积,在活性炭纤维中,吸附气体能以最短的路径与纤维表面的大量微孔接触,从而大大改善吸附能力,并且符合超级电容器快速充放电的工作机理。

2.1.2 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物及其氢氧化物被广泛应用于超级电容器中,如钴(Co)、锰(Mn)、镍(Ni)等的氧化物和氢氧化物。这些金属氧化物之所以能够被应用于超级电容器中是因为只要存在赝电容,这些导电或半导体过渡金属氧化物就会表现出氧化还原活性,同时还有着低成本、高电容性能等优点。

然而,由于导电率低、体积变化大,导致严重的电化学反应团聚、破碎和剥离,限制了其大规模应用。考虑到碳材料的高导电性,将过渡金属硫化物与碳材料相结合可能是解决上述过渡金属化合物问题的一种有效方法。2021年,程宇暄等^[6]将石墨烯(GR)与 Fe_2O_3 相结合,利用石墨烯作为二维片材料的独特电化学性能与 Fe_2O_3 颗粒的特点相结合,制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GR}$ 材料。以PB/GR为前驱体,利用高温限域热转化的方法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GR}$ 纳米晶复合气凝胶,充分保留了石墨烯优异的导电性和二维片状结构,有效解决了高活性纳米Fe的团聚等问题。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GR}$ 作为超级电容器的电极材料,在10 A/g的电流密度下的比电容为184 F/g,具有良好的电学可逆性。

2.1.3 导电聚合物

导电聚合物,如聚吡啶(PPy)、聚苯胺(PANI)、聚噻吩,由于其高储能能力、优异的导电性、氧化还原反应期间的快速充放电能力,在超级电容器应用中显示出巨大的潜力。在这些导电聚合物中,聚吡啶因其易合成、环境稳定性和良好的氧化/还原性能而成为研究最多的材料之一。2018年,Zhang等^[7]以不锈钢/棉混纺纱线为载体和集电剂制备聚吡咯包覆纱线电极,所制备的YSC在电流密度为0.6 mA/cm²的情况下,具有344 mF/cm²的高面积比电容和良好的循环稳定性(约93%的电容在1000次循环后保持)。柔性超级电容器具有优良的柔韧性,可以在不破坏原有结构和电化学性能的前提下编织成织物,满足可穿戴电子器件储能的要求。在电化学处理中,由于PPy相较于大部分导电聚合物具有更大的柔韧性而被科研工作者广泛用于电池或柔性超级电容器的研究中。但是PPy并不支持氮掺杂的噻吩类衍生物,所以只能用于正极中。

2.2 电解质材料

氢氧化钾(KOH)、硫酸钠(Na_2SO_4)和硫酸(H_2SO_4)是常用的超级电容器电解质,分别用于碱性、中

性和酸性溶液。对于纺织基超级电容器来说,在考虑柔性、伸缩、弯曲等多种条件下,柔性的固态电解质才是最合适的。目前基于聚合物凝胶电解质的固态氧化还原电容器被广泛研究,其中电解质材料包括聚乙烯氧化物复合材料、聚乙二醇复合材料、聚甲基丙烯酸甲酯复合材料。然而,所有的固态氧化还原超级电容器都还处于研制阶段。

作为超级电容器的重要组成部分,电解质对超级电容器的性能有着显著的影响。聚乙烯醇(PVA)属于凝胶电解质的一种,因其价格低廉、结构稳定等被人们广泛应用于超级电容器中^[8],但是PVA凝胶电解质存在柔韧性差、离子导电率低等缺点。在研究中通常会采用冻结与部分脱水法处理化学交联的PVA水凝胶,以增强其强度。然后引入高浓度的 H_2SO_4 ,在油浴和一定温度的条件下搅拌,直至PVA完全溶解,冷却至室温后得到PVA/ H_2SO_4 凝胶电解质。此时得到的PVA/ H_2SO_4 具有良好的柔韧性和较高的离子导电率。2020年,梁春柳等^[9]以PPy@ MnO_2 @SMC复合材料为电极,经上述制作方法制作出的PVA水凝胶为电解质。组装后,所得电容器在0.25 A/g电流密度下比电容为81.6 F/g,最大能量密度和功率密度分别为7.3 W·h/kg和475.7 W/kg,经过折弯测试,表现出良好的柔性。通过5 000次循环充放电后电容保持率达99.5%,表现出优异的循环稳定性能。

3 柔性超级电容器

近年来,各类柔性超级电容已经被深入研究,这些一维构建块具有高灵活性,可以轻易地融入可穿戴设备中,然而,目前各类研究都表现出一定的不足。例如,干纺碳纳米管纤维和碳纤维的成本高;还原氧化石墨烯纤维和浸渍织物纱的导电性低;利用传统的金属纤维所设计电极制得的电容器比较笨重等。而以织物或聚合物为基底的柔性超级电容器会破坏纺织品的整体性,且织物电极由于体积原因,往往能量密度较小。超级电容器的结构设计是兼顾美观性与高能量密度等优点的重要研究方向之一。

根据设备结构,柔性超级电容器可分为一体化超级电容器和非一体化柔性超级电容器。非一体化超级电容器是通过预先准备电极-电解质-分离器,然后组装成夹层结构。传统的非一体化超级电容器是三明治结

构,由电极-电解质-电极组成。2021年,任晶等^[10]采用活化碳布(ACC)/三氧化二锰(Mn_2O_3)为电极,利用物理交联的PVA/ H_2SO_4 水凝胶为电解质,以三明治结构组装超级电容器。经测试后该超级电容器具有较高的比电容,并在10 000次循环后电容保持率可达93%。值得注意的是该超级电容器具有良好的柔韧性和自修复能力,在4次切割/修复循环后电容保持率约为80.47%。

一体化超级电容器主要将电极、电解液、分离器甚至集流器集成在柔性衬底上,相较三明治结构超级电容器,一体化超级电容器不仅大大降低了层间界面电阻,而且避免了非活性物质的使用,有效提高了器件性能。通常采用柔性基板作为分离器,如水凝胶、聚丙烯膜、三聚氰胺泡沫、氧化石墨烯(GO)膜等。Yin等^[11]报道了一种基于高柔性聚吡咯(PPY)-PVA水凝胶聚吡咯(PHP)的一体化SC的制备方法。首先,通过3次冻融循环(每次循环12 h)制备物理交联的PVA,然后在冰浴下用引发剂引发聚合,将PPy逐渐渗透到水凝胶中。合成的PHP薄膜的离子电导率为0.046 S/cm,当拉伸应变达到110%时,电容保持在90%。PHP器件的循环稳定性表现出极佳的可靠性(在1 mA/cm²的电流密度下循环10 000次后电容保持率为97%)。

一体化结构设计具有以下优点:解决了电极与分离器之间的多界面分层问题,界面扩散电阻大幅下降;在实际应用中,循环弯曲和拉伸不会引起脱落或滑移;一体化超级电容器一般力学性能较好,能量输出稳定,能量密度高,更重要的是,不需要为水凝胶基超级电容器添加额外的自修复基质,更容易实现自修复功能。

为了获得高能量密度和高功率密度的柔性超级电容器,除了优化电极材料外,提高离子电导率和电解液的分解电压也是有效途径^[12]。根据电极特征,传统的三明治结构与水凝胶电解质柔性超级电容器衬底结构可以分为两类:可弯曲柔性超级电容器和可拉伸柔性超级电容器。可弯曲柔性超级电容器的电极包括内在弯曲电极(如碳纳米管、碳纳米纤维(CNF)、还原氧化石墨烯(RGO)、石墨烯、MXene薄膜等)和非固有弯曲电极(如过渡金属氧化物/氢氧化物、柔性衬底上的导电聚合物)。对于可拉伸超级电容器,主要研究电极材料和装置结构设计两个方面^[13-14]。将不可拉伸电极材

料设计成蜂窝状、三角锥形、波浪状、环形弹簧,以实现拉伸;将电极材料与弹性或可拉伸基体结合,获得导电和拉伸性能,常用的弹性基体如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚氨酯(PU)、聚氨酯丙烯酸酯(PUA)、丙烯酸酯橡胶(ACM)等。遗憾的是,与弹性体混合的可拉伸电极总是表现出较低的电导率,这大大降低了电极材料的比电容和器件的充放电性能。值得一提的是,不同的弹性体或可拉伸衬底具有不同的亲水性或疏水性,因此在导电聚合物电化学沉积过程中需要注意选择合适的溶剂。

可穿戴智能电子设备在实际应用中,不可避免地会在外界环境下产生一定的应力和应变。然而,可弯曲超级电容器的应用范围受到一定的限制,其非拉伸性能会缩短其使用寿命;其次,一旦设计成型,其结构和形状就无法改变来适应人体或其他电子产品。因此,有必要开发其他结构或提高柔性超级电容器的整体性能。

4 柔性超级电容器在可穿戴中的挑战

4.1 安全性

对于应用在日常穿戴中的柔性超级电容器来说,安全性是首先考虑的问题。目前,研究人员在生物相容性材料的选择方面以及大电流充放电下超级电容器的温度分析方面都得出了令人满意的结果。然而,柔性电容器的发展仍面临许多挑战,由于其贴近皮肤使用,生物相容性材料是构建超级电容器的首要选择之一。其中纤维素是一种生物相容性好、环境友好、价格低廉的可生物降解材料,它在柔性超级电容器中占有重要地位。Lu等^[15]报道了一种纤维素纤维电极。以纤维素织物为基材,通过原位聚合,在织物表面沉积一层多巴胺作为黏结剂,并对其进行改性,采用氧化石墨烯作为活性物质,该电极的比表面积达到 $347.6\text{ m}^2/\text{g}$,电极的比面积电容达到 $3\ 100\text{ mF}/\text{cm}^2$ 。当组装成一个固体超级电容时,比面积电容为 $1\ 208.4\text{ mF}/\text{cm}^2$ 。

除了使用具有良好生物相容性的材料外,对电容器进行包装也是提高装置安全性的一种非常重要的方法。良好的包装可以避免电解液泄漏,避免人体与电极或电解液直接接触,提高安全性,同时延长设备使用寿命。

4.2 机械适应性

在超级电容器应用于可穿戴设备的过程中,会不可避免地发生弯曲或拉伸。因此,柔性超级电容器需要具有良好的机械适应性,并在变形过程中保持稳定的性能。Chen等^[16]设计了一种连续相MOF多孔碳材料电极,在碳纳米管表面原位生长了一层MOF结构。该电极具有高比表面积的MOF和高柔性的碳纳米管,与电解液层组装后形成柔性超级电容器,表现出良好的机械柔性。无论是扭曲变形还是10%拉伸变形,性能都能保持稳定,尤其是在 $0^\circ\sim 180^\circ$ 范围内弯曲时,CV曲线几乎重合。

Peng等^[17]首次报道了一种可拉伸纤维超级电容器。依次用PVA凝胶电解质和CNT片电极层覆盖弹性纤维,经过100次75%拉伸后,该超级电容的电容为 $18\text{ F}/\text{g}$ 。Shao等^[18]报道了一种具有编织二维网络电极结构的可拉伸超级电容器。选择了直径 $50\ \mu\text{m}$ 的不锈钢丝编织成二维网络结构,这种网状结构是由不锈钢纤维线圈嵌套而成,具有优良的拉伸性能和拉伸回收率。通过水热法将活性材料生长在不锈钢网状结构表面作为电极材料,将电极组装成超级电容器。在电流密度为 $8\text{ A}/\text{g}$,拉伸应变为10%、20%、30%,循环1000次后电容分别下降6.8%、12.5%、23.6%。

5 结束语

目前,柔性可穿戴超级电容器的研究已经取得了较大进展,但是可穿戴式超级电容器的稳定性不足和能量密度偏低等问题仍亟待解决。一方面,与传统超级电容器相比,可穿戴式超级电容器会发生一定程度的形变,尤其是在连续随机变形过程中,超级电容器的界面结构可能会被破坏,致使电容下降。因此,可以从结构设计和材料两个方面来提高超级电容器的稳定性,如设计多孔结构、一体式结构和三明治结构等;使用自修复材料设计实现自修复性能等。另一方面,通过加入赝电容材料增大电极材料的比电容也能够有效提高超级电容器的能量密度,但赝电容材料含量的增加往往会影响超级电容器的柔韧性,因而合适的添加量是实现能量密度与柔韧性良好匹配的关键。此外,可以通过将电池电极材料引入超级电容器中形成混合超级电容器来提高能量密度,但是,目前的混合超级电容器尚未达到理想的能量密度。因此,研发高能量密

度的可穿戴超级电容器是未来重要的发展方向。

参考文献:

- [1] ZHAO C, LIU Y, BEIRNE S, et al. Recent development of fabricating flexible micro-supercapacitors for wearable devices[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(9): 1800028.
- [2] GHOURI A S, ASLAM R, SIDDIQUI M S, et al. Recent progress in textile-based flexible supercapacitor[J]. *Frontiers in Materials*, 2020, 7(58):58.
- [3] 杜永权, 陈建文, 肖鹏. 碳纤维在柔性超级电容器中的研究进展[J]. *科技视界*, 2020(22):153-154.
- [4] 王琦瑗. 基于金属氧化物和氢氧化物电极的柔性超级电容器研制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [5] XIE P, YUAN W, LIU X, et al. Advanced carbon nanomaterials for state-of-the-art flexible supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 36:56-76.
- [6] 程宇暄, 冯国庆, 彭丰, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GR}$ 超级电容器电极材料的制备与电化学性质[J]. *微纳电子技术*, 2021, 58(11): 971-975.
- [7] ZHANG S, YIN B, LIU C, et al. A low-cost wearable yarn supercapacitor constructed by a highly bended polyester fiber electrode and flexible film[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29):15144-15153.
- [8] YU N, XIONG R, WANG Y, et al. Facile fabrication of low-cost and scalable graphite tape as novel current collectors for flexible supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 861:158476.
- [9] 梁春柳, 臧利敏, 刘鑫, 等. 聚吡咯@二氧化锰@剑麻微晶纤维素柔性超级电容器的制备及其电化学性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2020, 40(6):61-69.
- [10] 任晶, 任瑞鹏, 吕永康. 基于活化碳布/ Mn_2O_3 复合材料的柔性、自修复超级电容器[J]. *太原理工大学学报*, 2021, 52(6):856-862.
- [11] YIN B S, ZHANG S W, KE K, et al. Advanced deformable all-in-one hydrogel supercapacitor based on conducting polymer: Toward integrated mechanical and capacitive performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 805: 1044-1051.
- [12] PATIL S, LEE D W. Status review on the MEMS-based flexible supercapacitors[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2019, 29(9):093001.
- [13] LIANG J, JIANG C, WU W. Toward fiber-, paper-, and foam-based flexible solid-state supercapacitors: Electrode materials and device designs[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(15):7041-7061.
- [14] PALCHOU DHURY S, RAMASAMY K, GUIPTA R K, et al. Flexible supercapacitors: A materials perspective[J]. *Frontiers in Materials*, 2019, 5:83.
- [15] LU C, WANG D, CHEN W, et al. A continuous carbon nitride polyhedron assembly for high-performance flexible supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(8):1606219.
- [16] CHEN R, YANG Y, HUANG Q, et al. A multifunctional interface design on cellulose substrate enables high performance flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32(3):208-215.
- [17] YANG Z, PENG H, CHEN X, et al. A highly stretchable, fiber-shaped supercapacitor[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(50):13453-13457.
- [18] SHAO G, YU R, ZHANG X, et al. Making stretchable hybrid supercapacitors by knitting non-stretchable metal fibers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 30(35):1-13.

Flexible Supercapacitors and Their Research Progress

WEI Zhenshan, WU Lei, LI Long, JI Yue

(School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The classification and composition of supercapacitors were reviewed. Flexible supercapacitors were classified into integrated supercapacitors and non-integrated flexible supercapacitors according to the device structure. The research progress of the two structures of supercapacitors was introduced in detail and their advantages and disadvantages were analyzed. The challenges faced by flexible supercapacitors in wearable products were summarized, and the future development directions in the field of smart wearable were prospected, hoping to provide some new ideas for solving the research and practical applications of wearable supercapacitors.

Key words: flexible supercapacitors; electrode material; electrolyte material; structural design