

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.03.009

PPy/PAN/镀银尼龙纱线状超级电容器的制备及其性能

石磊^{1,2}, 王泽宇^{1,2}, 胡艳丽^{1,2}, 刘皓^{1,2}

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 纺织未来技术研究中心, 天津 300387)

摘要: 为了给智能可穿戴纺织服装配备舒适度高且性能优异的储能装置, 以导电镀银尼龙(ANY)纱线为芯纱、静电纺聚丙烯腈(PAN)纳米纤维为包覆层制备包芯纱, 再通过原位聚合聚吡咯(PPy)制备得到 PPy/PAN/ANY 纳米纤维包芯纱电极; 分析吡咯的聚合时间对电极结构和性能的影响; 并将最佳聚合条件下制备的纱线电极组装成对称型超级电容器, 考察其电化学性能。结果表明: 随着吡咯聚合时间的增加, 纳米纤维表面的聚吡咯粒子逐渐增多并堆积; 当吡咯浓度为 0.3 mol/L、聚合时间为 1.5 h 时, 得到的 PPy/PAN/ANY 纱线电极电化学性能最优, 在 1 mA/cm² 的电流密度下, 具有 326.58 mF/cm² 的面积比电容; 电流密度为 1 mA/cm² 时, PPy/PAN/ANY 纱线状超级电容器的面积比电容为 274.7 mF/cm², 能量密度为 0.038 2 mW·h/cm², 功率密度为 4.976 mW/cm², 具有良好的柔韧性和优秀的电化学性能, 在智能可穿戴纺织品中具有广阔的应用前景。

关键词: 柔性超级电容器; 柔性电极; 纳米纤维; 导电镀银尼龙纱线; 包芯纱; 聚吡咯

中图分类号: TQ340.64; TM531

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)03-0072-08

Preparation of PPy/PAN/silver-plated nylon yarn-like supercapacitor and its performance

SHI Lei^{1,2}, WANG Zeyu^{1,2}, HU Yanli^{1,2}, LIU Hao^{1,2}

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Research Center for Future Textile Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to equip smart wearable textile and apparel with energy storage device with high comfort and excellent performance, a kind of core-spun yarn with conductive silver plated nylon yarn as core yarn and electrostatic spinning nanofiber as cladding layer was prepared. Polypyrrole/polyacrylonitrile/silver plated nylon yarn nanofiber core-spun yarn electrode was prepared by in-situ polymerization of polypyrrole. The effect of polymerization time of pyrrole on the structure and properties of the electrode was studied. Through observation and calculation, with the increase of polymerization time of pyrrole, the polypyrrole particles on the surface of nanofibers gradually increase and accumulate. When employing 0.3 mol/L pyrrole concentration with 1.5 h polymerization time, the optimized PPy/PAN/ANY yarn electrode achieves exceptional electrochemical performance, exhibiting an areal capacitance of 326.58 mF/cm² at 1 mA/cm² current density. The assembled PPy/PAN/ANY yarn-shaped supercapacitor demonstrates an areal capacitance of 274.7 mF/cm², energy density of 0.038 2 mW·h/cm², and power density of 4.976 mW/cm² at 1 mA/cm², while maintaining excellent flexibility. This innovative architecture exhibits promising potential for smart wearable textile applications due to its superior electrochemical characteristics and mechanical durability.

Key words: flexible supercapacitor; flexible electrode; nanofibers; conductive silver plated nylon yarn; core yarn; polypyrrole

近年来,可穿戴电子产品在能量收集、微型机器人、电子纺织品和植入式医疗设备等各个领域的应用受到了越来越多的关注^[1-6]。随着可穿戴/便携式电子产

品的蓬勃发展,储能设备也在向更小、更轻、更灵活的方向转变。然而,大多数传统的超级电容器笨重、坚硬,难以达到可穿戴设备需求。因此,寻找一种同时具

收稿日期: 2024-04-23

基金项目: 天津市自然科学基金项目(20JCQNJC00250)

通信作者: 石磊(1985—),女,博士,副教授,主要研究方向为智能可穿戴电子器件。E-mail: shilei@tiangong.edu.cn

备充放电速度快、功率密度高、寿命周期长、柔韧性好等优点的柔性超级电容器逐渐成为研究热点^[7-8]。

柔性超级电容器一般是在不同的衬底上添加导电聚合物构成的。采用纺织材料制成的柔性电极结构一般分为一维纱线状和二维织物状。二维结构一般是通过二维(2D)堆叠或平面结构制造,例如金属片、塑料、纸张、碳布和织物等^[9-11]。然而,这些二维平面超级电容器难以满足未来可穿戴电子产品的舒适性要求。受活性材料沉积及后续一系列处理工序的影响,电容器的柔韧性以及对环境空气、汗水的渗透能力均会出现下降。相比之下,一维线型超级电容器,即纱线状超级电容器,具有优异的柔韧性和机械强度,并且可以轻松制成各种理想的织物^[12-13]。在线型柔性超级电容器的组件中,所选择的衬底对器件的整体性能有很大的影响,要求衬底具有轻量化、柔韧性好和一定的弹性等特点。过去的研究中,广泛采用普通纺织棉纱、金属线和碳纤维等材料来合成纱线电极,其中普通棉纱具有低成本、原料易得和能够大规模生产的优点,但其强度和导电性较差。金属线质量大,碳纤维拉伸性差、价格昂贵,这些缺点也限制了它们在可穿戴/便携式设备中的应用。此外,由于结构限制,单一纱线的比表面积较小,难以为导电聚合物提供更多的活性位点,也不利于电解质的渗透和离子的转移。因此,设计复合结构的纱线电极材料成为解决问题的有效途径之一^[14-15]。

纳米纤维是通过特殊方法制备的一种纤维直径在纳米尺度内的超细纤维^[16]。与普通纺织纤维相比,纳米纤维具有小尺寸效应、量子尺寸效应和量子隧道效应。因此,纳米纤维具备较大的孔隙率和良好的透气性。然而由于其特殊的结构,且在静电纺丝过程中容易受到环境因素如湿度、温度等的影响,可能导致纤维纱线的尺寸不均匀,从而影响其性能和使用寿命^[17]。

导电聚合物、过渡金属氧化物和硫化物因其优异的电容和能量密度而成为制备超级电容器电极的理想材料^[18-19]。其中,聚吡咯(PPy)因其高氧化还原贡献(赝电容)、易于制造和良好导电性被广泛使用。相较于其他大多数导电聚合物,PPy具有出色的柔韧性,使其能够适应各种不同形式的应用,尤其对于柔性电子设备具有重要意义^[12, 20-21]。

本文使用镀银尼龙纱线为芯纱,通过静电纺丝技术制备纳米纤维包芯纱,使其兼具纳米纤维较大的比表面积和尼龙纱线优秀的机械强度;之后原位聚合聚吡咯,制备具有层次结构的PPy/聚丙烯腈(PAN)/镀银尼龙纱线(ANY)纳米纤维纱线电极;并将其组装为对

称型超级电容器,考察电容器的电化学性能,以期为智能可穿戴纺织服装配备舒适度高且性能优异的储能装置。

1 实验部分

1.1 实验材料和设备

材料:聚丙烯腈,斯百全化学(上海)有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、吡咯单体溶液、无水氯化铁柔性(FeCl_3)、对甲苯磺酸、无水硫酸钠、聚乙烯醇(PVA, 1788型)、无水氯化锂,凯玛特(天津)化工科技有限公司;磷酸,天津市风船化学科技有限公司;镀银尼龙纱线,青岛亨通伟业科技有限公司。所有化学试剂均为分析纯,整个实验过程均使用蒸馏水。

设备:S8100型扫描电镜(SEM),日本日立科学仪器有限公司;NEXSA型X射线光电子能谱仪(XPS)、Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国赛默飞世尔公司;Autosorb-iQ-C型全自动物理化学吸附仪,美国康塔公司;CHI660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

1.2 PAN/ANY 纳米纤维包芯纱的制备

使用质量分数为11%的PAN纺丝溶液。将PAN粉末溶解于DMF溶剂中,在室温下搅拌5h,直至PAN粉末完全溶解且溶液呈淡黄色。将配置好的纺丝液装至注射器内,通过静电纺丝设备纺制PAN纳米纤维,制备得到以镀银尼龙纱线为芯纱的PAN/ANY包芯纱。静电纺丝相关参数如下:纺丝溶液的进料速率为0.8 mL/h,漏斗转速为300 r/min,卷绕速率为0.3 mm/s,收集漏斗距离喷嘴30 cm,卷绕辊距离漏斗15 cm,温度为25℃,湿度为65%,电压为8 kV。制备流程如图1所示。

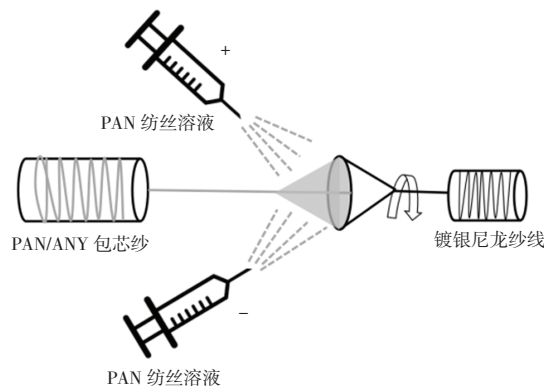


图1 静电纺丝制备包芯纱示意

Fig.1 Schematic diagram of preparing core-spun yarn by electrospinning

1.3 PPy/PAN/ANY 纱线电极材料的制备

以 FeCl_3 作为氧化剂、以对甲苯磺酸作为掺杂剂,通过原位聚合方法在包芯纱表面聚合聚吡咯。配置浓度为 0.3 mol/L 的吡咯单体水溶液,将裁剪好的 PAN/ANY 包芯纱放入吡咯单体水溶液中,静置 20 min 使其充分浸润;分别称取 2.2 g 的 FeCl_3 和 2.6 g 的对甲苯磺酸加入到 30 mL 蒸馏水中,用玻璃棒搅拌直至粉末完全溶解,形成均匀的混合溶液;PAN/ANY 包芯纱浸润 20 min 后,将 FeCl_3 和对甲苯磺酸的混合溶液缓慢加入到吡咯单体水溶液中,持续震荡(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h),引发吡咯单体的聚合;用蒸馏水将制备得到的 PPy/PAN/ANY 电极表面沉积的絮状物冲洗干净,最后在电热鼓风干燥箱(50 °C)中烘干至恒重,即可得到 PPy/PAN/ANY 纳米纤维纱线电极。为便于进行性能对比,本文采用同样方法制备了 PPy/ANY 纱线电极,PPy 聚合时间为 1.5 h。

1.4 固态超级电容器的组装

首先,制备 PVA/ H_3PO_4 / LiCl 凝胶电解质。在 50 mL 去离子水中加入 5 g 聚乙烯醇,在 90 °C 下磁力搅拌 2 h 至完全溶解;随后在 PVA 溶液中加入 5 g 磷酸和 5 g 氯化锂,继续搅拌 1 h;最后冷却至室温,得到 PVA/ H_3PO_4 / LiCl 凝胶电解质备用。

取 2 根纱线电极浸入 PVA/ H_3PO_4 / LiCl 凝胶电解质中 30 min,之后取出自然风干,此过程重复 5 次,保证电解质的充分渗透及在表面起到隔膜的作用。将 2 根电极浸润电解质的部分缠绕在一起,在缠绕部分表面继续涂一层电解质,在室温中静置,得到对称型固态超级电容器。

1.5 表征方法

使用 S8100 型扫描电镜(SEM)对样品的表面形貌进行表征;用 NEXSA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)和 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对材料的表面化学成分进行分析;采用 Autosorb-iQ-C 型全自动物理化学吸附仪进行氮吸附-脱附实验,测定样品的比表面积;采用 CHI660E 型电化学工作站测定循环伏安曲线(CV)、恒流充放电曲线(GCD)和电化学阻抗谱(EIS),根据 CV 和 GCD 曲线计算面积比电容 C :

$$C = \frac{\int I(V)dV}{2nvV} \quad (1)$$

$$C = \frac{I\Delta t}{nV} \quad (2)$$

式中: C 为面积比电容(F/cm^2); Δt 为放电时间(s); I 为

电流(A); n 为电极材料的表面积(cm^2); V 为电压窗口(V); v 为扫描速率(mV/cm^2)。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

普通镀银尼龙纱线(ANY)、PAN/ANY 包芯纱和 PPy/ANY 纱线状电极材料的微观形态如图 2 所示。

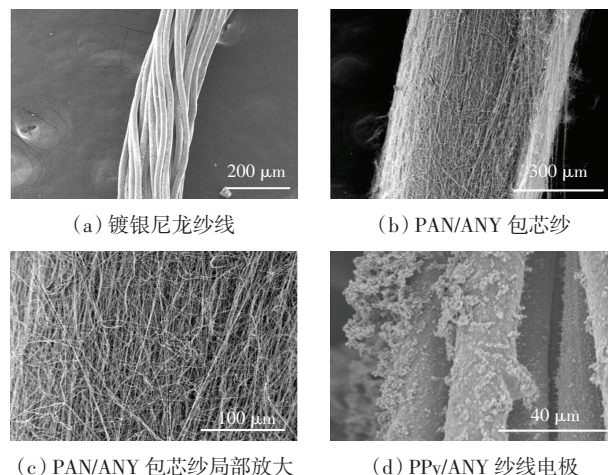


图 2 ANY 纱线、PAN/ANY 包芯纱和 PPy/ANY 纱线电极的表面微观形态

Fig.2 Surface microstructure of ANY yarn, PAN/ANY core-spun yarn, and PPy/ANY yarn electrode

由图 2 可以看出,镀银尼龙纱线由纤维束加捻而成,呈现出螺旋状结构。经过静电纺丝后得到的 PAN/ANY 包芯纱中,PAN 纳米纤维均匀地包覆在 ANY 表面,并且具有一定的取向度;通过局部放大,可以看出包芯纱表面的 PAN 纳米纤维的直径非常均匀,孔隙度较高,且纱线表面呈现出蓬松的三维网状结构,这极大地增加了材料的比表面积;经过 PAN 纳米纤维的包覆后,纱线不仅可以沉积更多的 PPy,还能够为后续电解质的渗透和离子的转移提供更多的通道,从而进一步提高纱线状电极材料的电化学性能。聚合聚吡咯后的 PPy/ANY 纱线中,聚吡咯粒子包裹在镀银尼龙纤维表面,但由于镀银尼龙纤维表面光滑,聚吡咯的包覆并不均匀,因此在充放电过程中容易造成聚吡咯的脱落,影响电化学性能。

不同聚合时间条件下,将 PAN/ANY 纳米纤维包芯纱作为基底,进行原位聚合聚吡咯得到的 PPy/PAN/ANY 纱线电极的表面微观形貌如图 3 所示。

由图 3 可以清晰地看出,随着聚合时间的增加,PAN 纳米纤维表面沉积的 PPy 也越来越多。当聚合时间为 0.5 h 时,大部分 PPy 以涂层的形式沉积于纳米纤维表面;当聚合时间达到 1.0 h 时,纳米纤维表面被较为均

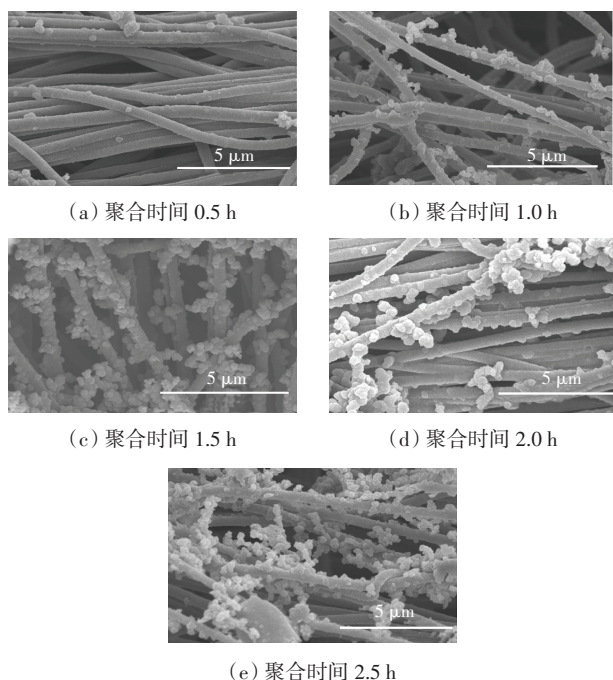


图3 不同聚合时间条件下 PPy/PAN/ANY 纱线电极的表面形貌
Fig.3 Surface microstructure of PPy/PAN/ANY yarn electrode with different polymerization times

匀地包覆,PPy 以纳米颗粒的形式继续在其表面沉积;聚合时间为 1.5 h 时,PPy 覆盖在纱线表面的数量增多,且开始形成树枝状结构;当聚合时间为 2.5 h 时,PPy 在纤维表面出现了团聚的情况,PPy 粒子在纱线表面过多堆积,会堵塞纤维间孔隙,不仅影响充/放电过程中离子的转移,还易发生 PPy 脱落,影响电化学性能。

2.2 红外光谱分析

图4为 PAN/ANY 包芯纱和 PPy/PAN/ANY 纱线状电极材料的红外光谱图。

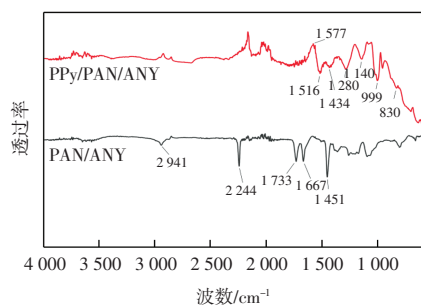


图4 PAN/ANY 和 PPy/PAN/ANY 的红外光谱

Fig.4 Infrared spectra of PAN/ANY and PPy/PAN/ANY

由图4可知,PAN/ANY 包芯纱光谱有 2 244、2 941 和最强峰 1 451 cm^{-1} 这 3 个特征吸收峰,分别是由 PAN 纳米纤维分子链中 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动、 —CH_2 (饱和结构) 中的 C—H 伸缩振动以及 C—H 的弯曲振动而引起的,证明了 PAN 纳米纤维包覆于 ANY

表面;1 667 和 1 733 cm^{-1} 处的振动峰均是因为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动而形成的。PPy/PAN/ANY 纱线电极的红外光谱中:1 577 和 1 516 cm^{-1} 两处吸收峰是由于吡咯环中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动而引起的;1 434 cm^{-1} 处的吸收峰与 C—N 的伸缩振动有关;1 280 cm^{-1} 处的峰是由于 C—N 和 C—H 平面内形变振动引起的;1 140 cm^{-1} 处的峰是因为 PPy 在聚合过程中进行了掺杂而生成的 NH^{2+} 发生平面内变形振动;位于 999 cm^{-1} 处的吸收峰与 N—H 平面内的变形振动有关;830 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 C—H 平面外吡咯环的变形振动。以上 PPy 特征峰的存在,证明了在包芯纱表面成功制得了 PPy。

2.3 XPS 分析

XPS 可用于判断导电聚合物的掺杂信息,PPy/PAN/ANY 纱线电极的 XPS 测量光谱如图5所示。

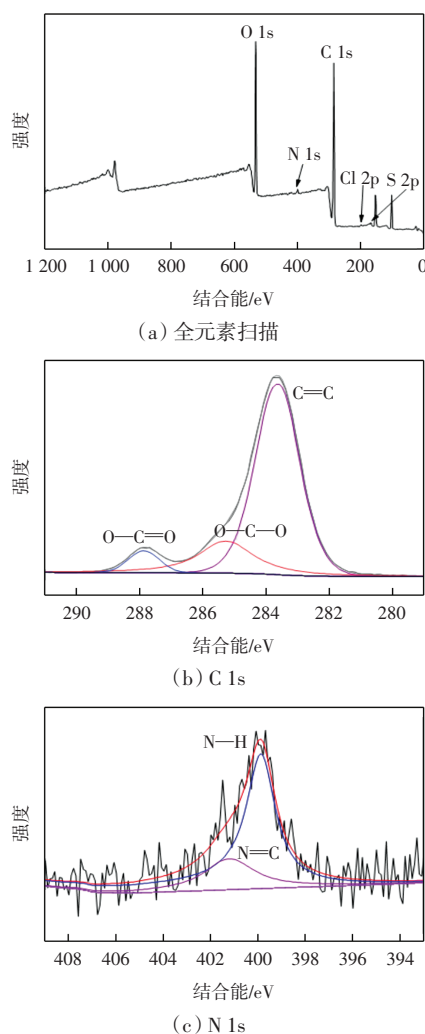


图5 PPy/PAN/ANY 纱线电极的 XPS 光谱

Fig.5 XPS spectra of PPy/PAN/ANY yarn electrode

由图5(a)中可以观察到,PPy/PAN/ANY 纱线电极中存在 C、N、O、Cl 和 S 等元素。元素 Cl 和 S 归因于氧化剂 FeCl_3 和掺杂剂对甲苯磺酸,这 2 种元素的出现

进一步表明 PPy 在 PAN/ANY 纱线上成功聚合。图 5(b) C 1s 光谱中有 3 个以 283.58、285.28 和 287.88 eV 为中心的峰,分别对应于 C=C、C—O 和 C=O。图 5(c) N1s 光谱在 401.28 和 399.88 eV 处有 2 个峰,分别与 N=C 和 N—H 有关。这些结果均表明了 PPy 的成功制备。

2.4 纱线电极比表面积分析

采用氮气吸脱附法测定了 PAN/ANY 和 PPy/PAN/ANY 的比表面积和孔体积,结果如图 6 所示。

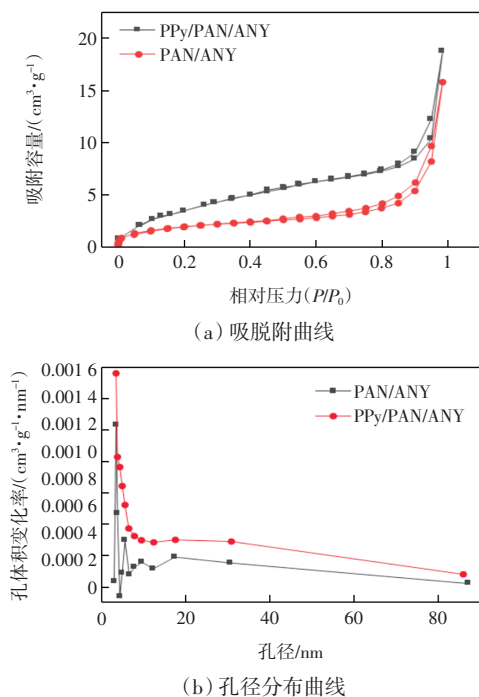


图 6 PAN/ANY 和 PPy/PAN/ANY 的 BET 测试曲线

Fig.6 BET test curves of PAN/ANY and PPy/PAN/ANY

由图 6 可知,2 种纱线电极的吸附平衡等温线呈现出典型的 IV 型曲线。孔径主要分布在 2~30 nm 处,表明纱线电极具有介孔性质,有利于离子在材料内部的传导。根据 BET 方程和 BJH 模型计算可知,PAN/ANY 和 PPy/PAN/ANY 的比表面积分别为 6.542、7.381 m²/g,孔体积分别为 0.02、0.03 cm³/g。纳米纤维的包覆显著增加了纱线的比表面积,增多了离子转移的活性位点,缩短电解质离子扩散距离,有助于 PPy/PAN/ANY 进一步提高电化学性能。

2.5 纱线电极的电化学性能分析

吡咯单体浓度为 0.3 mol/L 条件下不同聚合时间的 PPy/PAN/ANY 纱线状电极材料的电化学性能如图 7 所示,并与聚合时间为 1.5 h 的 PPy/ANY 纱线电极的电化学性能作对比。

由图 7(a)可知,在-0.2~0.8 V 的电压窗口内,扫描速率为 100 mV/s 时不同聚合时间 PPy/PAN/ANY 电极的 CV 曲线均呈梭子状。由电极材料聚吡咯的可逆氧

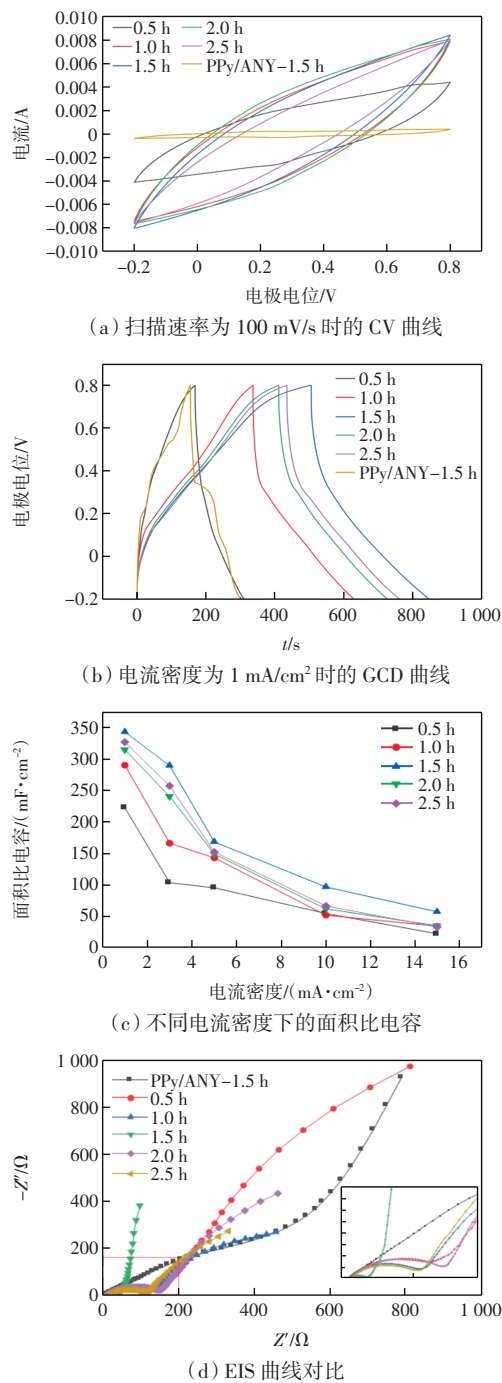


图 7 不同聚合时间 PPy/PAN/ANY 纱线电极的电化学性能

Fig.7 Electrochemical performance of PPy/PAN/ANY yarn electrode with different polymerization times

化还原反应贡献,表现为电流随电位变化的峰形响应。因此这种曲线表明纱线状电极材料的法拉第反应良好,拥有良好的电容性能。曲线的形状基本对称,说明该电极材料可以实现连续可逆的氧化还原反应。

由图 7(b)可知,电流密度为 1 mA/cm² 时,不同聚合时间条件下 PPy/PAN/ANY 纱线电极的 GCD 曲线大致呈三角形,由于电极材料自身存在内阻,因此在放电刚开始时曲线产生了明显的电压降。聚合时间为 1.5 h 时,

电极表面的聚吡咯粒子具有较高的比表面积,为电荷转移提供了更多位点,因此 PPy/PAN/ANY 的充放电时间最长(342 s),表明该组电极材料具有良好的充放电性能和较高的比电容。计算可得聚合时间从短到长对应电极材料的面积比电容值分别为 67.99、241.18、326.58、183.94、278.16 mF/cm^2 。当聚合时间为 1.5 h 时能量密度为 $45.36 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$,功率密度为 $0.477 \text{mW}/\text{cm}^2$ 。

由图 7(c)可知,相较于其他聚合时间,随着电流密度的增大,聚合时间为 1.5 h 的 PPy/PAN/ANY 纱线电极的容量衰减比较缓慢,说明其不因电流密度的变化而对性能产生较大影响,有利于电极在应用过程中适应不同电流变化场景。

由图 7(d)可知,聚合时间为 1.5 h 的 PPy/PAN/ANY 纱线电极在高频区与 X 轴的截距略大于其他 4 种 PPy/PAN/ANY 纱线电极,表明其等效串联电阻 R_s 较大,约为 13Ω 。然而,聚合时间为 1.5 h 时,PPy/PAN/ANY 纱线电极的半圆直径最小,即电荷的转移内阻 R_{ct} 小于其他 4 组,说明聚合时间为 1.5 h 时得到的纱线电极在电解液与电极界面处的电荷转移速率较高。此外,在低频区内可以明显地看出聚合时间为 1.5 h 时 PPy/PAN/ANY 曲线的斜率最大,说明电解质中离子扩散的阻力较小,转移速率较高,因此具备较大的赝电容。这说明 PPy 均匀包覆在基底表面,形成连续导电网络,电子沿 PPy 链高效传输,内阻显著降低。此时 PPy 层厚度适中,离子可穿透活性层参与氧化还原反应,离子传输阻抗(扩散阻抗)较低。

由图 7 可知,聚合时间均为 1.5 h 条件下,PPy/ANY 与 PPy/PAN/ANY 在 $100 \text{mV}/\text{s}$ 扫描速率下的 CV 曲线积分面积分别为 0.00035cm^2 和 0.00465cm^2 ,PPy/PAN/ANY 的 CV 曲线积分面积约为 PPy/ANY 的 13 倍,说明在 ANY 表面包覆一层 PAN 纳米纤维能够有效地提升纱线电极的比表面积。聚合时间均为 1.5 h 条件下,PPy/ANY 的电压降大于 PPy/PAN/ANY,且放电时间较短,面积比电容只有 PPy/PAN/ANY 的 8.19%,曲线崎岖不平滑,充放电过程不稳定,由此说明纳米纤维的加入明显提高了纱线电极的比电容与电化学稳定性。

综上所述,当吡咯溶液浓度为 $0.3 \text{mol}/\text{L}$ 、吡咯聚合时间为 1.5 h 时,得到的 PPy/PAN/ANY 纱线电极的电化学性能优于其余 4 组;当聚合时间大于 1.5 h 时,聚吡咯在纱线表面堆积,减少了孔隙结构,并且充放电测试时有聚吡咯粒子脱落在电解质溶液中,影响了电化学性能。

2.6 超级电容器的电化学性能分析

将吡咯浓度为 $0.3 \text{mol}/\text{L}$ 、聚合时间为 1.5 h 条件下的 PPy/PAN/ANY 纱线电极组装为对称型超级电容器,其电化学性能如图 8 所示。

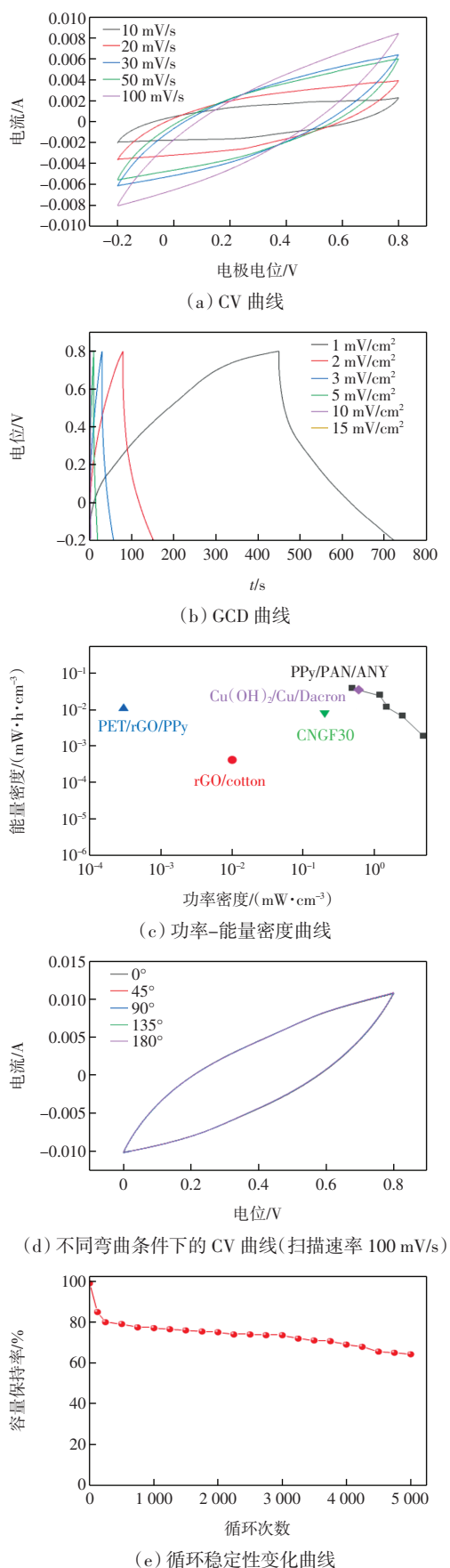


图 8 超级电容器的电化学性能

Fig.8 Electrochemical performance of supercapacitor

由图 8(a)可以看出,在不同扫描速率下,CV 曲线仍保持矩形形状,表现出典型的电容行为,且随着扫描速率的增加,CV 曲线的形状没有太大的变化,表明该电容器具有出色的倍率性能。计算得出扫描速率为 10、20、30、50、100 mV/s,对应的面积比电容分别为 219.2、170.1、145.1、86.1、46.2 mF/cm²。由图 8(b)可以观察到较为对称的三角形结构,说明该器件具有良好的电容性和快速的充放电能力。计算得出当电流密度为 1 mA/cm² 时,面积比电容为 274.7 mF/cm²,能量密度为 0.038 2 mW·h/cm²,功率密度为 4.976 mW/cm²。由图 8(c)可知,与文献[22–25]的研究结果进行对比,本文所制备 PPy/PAN/ANY 纱线电极超级电容器的功率–能量密度曲线位于图 8(c)右上角,性能优于其他纱线状超级电容器,显示了其作为纱线电极的较大应用潜力。由图 8(d)可以看出,扫描速率为 100 mV/s 时弯曲角度为 0°~180°的 CV 曲线形状基本保持不变,不同弯曲角度得到的 CV 曲线几乎是重叠的。这表明本文所制备的纱线状超级电容器具有优异的柔韧性和电化学稳定性。由图 8(e)可知,该器件具有稳定的循环寿命,在 5 000 次充放电循环后仍保持初始电容的 64.1%,后续逐渐趋于稳定。

3 结 论

本文使用聚吡咯负载的纳米纤维包芯纱作为电极,与凝胶电解质共同组装了柔性超级电容器。研究表明:

(1) PPy/PAN/ANY 纱线电极的纳米纤维结构提高了聚吡咯的负载量,高孔隙率有利于电解质的渗透和离子的转移。纱线电极的层状复合结构提高了电极和超级电容器的电化学性能。

(2) 当聚合时间为 1.5 h 时,得到的 PPy/PAN/ANY 纱线电极电化学性能最优异,在 1 mA/cm² 的电流密度下,面积比电容为 326.58 mF/cm²。

(3) 所组装的超级电容器在电流密度为 1 mA/cm² 时具有 274.7 mF/cm² 的面积比电容、0.038 2 mW·h/cm² 的能量密度以及 4.976 mW/cm² 的功率密度。经过 5 000 次充放电循环后,电容的保持率为 64.1%。

(4) 本文所制备的 PPy/PAN/ANY 纱线电极材料不仅具有优异的柔韧性,还展示出了出色的电化学性能,因此在可穿戴智能纺织品领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] YANG Y, SUN R C, WANG X H. Ag nanowires functionalized cellulose textiles for supercapacitor and photothermal conversion[J]. *Materials Letters*, 2017, 189: 248–251.
- [2] HUANG D, ZHENG Q Y, GUO K K, et al. Wearable supercapacitor based on polyaniline supported by graphene coated polyester textile[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(15): 21403–21413.
- [3] GHOURI A S, ASLAM R, SIDDIQUI M S, et al. Recent progress in textile-based flexible supercapacitor[J]. *Frontiers in Materials*, 2020, 7: 58.
- [4] LV Q Y, LI X Y, TIAN X, et al. A degradable and biocompatible supercapacitor implant based on functional sericin hydrogel electrode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(16): 2203814.
- [5] LIU C H, LIU X, XUAN H Y, et al. A smart colorful supercapacitor with one dimensional photonic crystals[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 18419.
- [6] CUI L P, WANG M L, YU K, et al. The phosphomolybdate hybrids based on nanoscale heteropoly blue and metal-organic chain for supercapacitor and dual-functional electrochemical biosensor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 60: 106592.
- [7] 时志强, 靳国强, 王静, 等. 柔性自支撑介孔碳纳米纤维的制备及其在超级电容器电极上的应用[J]. *天津工业大学学报*, 2017, 36(5): 16–20.
- [8] SHI Z Q, JIN G Q, WANG J, et al. Preparation of flexible free-standing mesoporous carbon nanofibers and its application in electrodes for supercapacitor[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2017, 36(5): 16–20(in Chinese).
- [8] 刘皓, 吴茂琪, 刘嫚, 等. 柔性镀锌纱线电极的电沉积制备与表征[J]. *天津工业大学学报*, 2020, 39(5): 1–8.
- [9] LIU H, WU M Q, LIU M, et al. Electrodeposition preparation and characterization of flexible zinc-coated yarn electrode[J]. *Journal of Tiangong University*, 2020, 39(5): 1–8(in Chinese).
- [9] HE Y, DU S S, LI H L, et al. MnO₂/polyaniline hybrid nanostructures on carbon cloth for supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20(5): 1459–1467.
- [10] YADAV J K, RANI B, TIWARI A, et al. High areal-capacitance based extremely stable flexible supercapacitors using binder-free exfoliated graphite paper electrode[J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2024, 16(1): 014101.
- [11] HAN Y, HA H, SURYAPRABHA T, et al. Mulberry-paper-based electrodes with hybrid nanocomposite coatings and their application to eco-friendly energy-storage devices[J]. *Cellulose*, 2024, 31(3): 1675–1685.

- [12] LI C C, SONG P, XU K Q, et al. Fabrication of polypyrrole/reduced graphene oxide/silk as a high-performance electrode for fiber-shaped flexible supercapacitor[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2024, 34(5): 2306-2316.
- [13] AL-KHAYKANEE A H, GHORBANI S R, ARABI H, et al. NiMnO₃-rGO nanocomposites in a cotton-based flexible yarn supercapacitor[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2024, 35(2): 141.
- [14] MA H W, CHEN Y, LI X B, et al. Advanced applications and challenges of electropolymerized conjugated microporous polymer films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(33): 2101861.
- [15] LI X L, HAO J N, LIU R, et al. Interfacing MXene flakes on fiber fabric as an ultrafast electron transport layer for high performance textile electrodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 33: 62-70.
- [16] MERCANTE L A, ANDRE R S, FACURE M H M, et al. Recent progress in conductive electrospun materials for flexible electronics: Energy, sensing, and electromagnetic shielding applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142847.
- [17] LIANG Y X, LUO X G, HU Z X, et al. Deposition of ZIF-67 and polypyrrole on current collector knitted from carbon nanotube-wrapped polymer yarns as a high-performance electrode for flexible supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 631: 77-85.
- [18] SHI K, ZHANG G M, HAN Z F, et al. The effect of anion modification on the conductive polymer/Ag-interdigitated electrodes micro-supercapacitor[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2024, 26(1): 2301308.
- [19] CHOUBEY A, YADAV A. MXene and transition metal chalcogenides-based 2D nanomaterials for next-generation supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 79: 110131.
- [20] ZHENG W F, FAN L L, MENG Z H, et al. Flexible quasi-solid-state supercapacitors for anti-freezing power sources based on polypyrrole@cation-grafted bacterial cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 324: 121502.
- [21] LI C W, HAO H L, LIANG J Y, et al. High energy density flexible Zn-ion hybrid supercapacitors with conductive cotton fabric constructed by rGO/CNT/PPy nanocomposite[J]. *Nanotechnology*, 2024, 35(1): 015404.
- [22] SONG C, YUN J, KEUM K, et al. High performance wire-type supercapacitor with Ppy/CNT-ionic liquid/AuNP/carbon fiber electrode and ionic liquid based electrolyte[J]. *Carbon*, 2019, 144: 639-648.
- [23] LI L, DU D, HE C G, et al. Cotton yarns decorated with hydrothermally reduced graphene oxide for flexible supercapacitors[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 205: 117547.
- [24] DANGBEGNON J, GARINO N, ANGELOZZI M, et al. High-performance novel asymmetric MXene@CNT//N-doped CNT flexible hybrid device with large working voltage for energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 63: 106975.
- [25] BAI B, QIU L L, WANG Y, et al. Ultrafine carbon-nanofiber-reinforced graphene fiber electrodes for flexible supercapacitors with high specific capacitance and durable cycle stability[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(1): 353-361.

本文引文格式:

石磊, 王泽宇, 胡艳丽, 等. PPy/PAN/镀银尼龙纱线状超级电容器的制备及其性能[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(3): 72-79.

SHI L, WANG Z Y, HU Y L, et al. Preparation of PPy/PAN/silver-plated nylon yarn-like supercapacitor and its performance[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(3): 72-79 (in Chinese).