



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102881463 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201210289239. 6

CN 101425380 A, 2009. 05. 06,

(22) 申请日 2012. 08. 14

审查员 李惟芬

(73) 专利权人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路 5 号

(72) 发明人 邹德春 傅永平 简蓉

(74) 专利代理机构 北京君尚知识产权代理事务

所(普通合伙) 11200

代理人 余功勋

(51) Int. Cl.

H01G 11/26(2013. 01)

H01G 11/52(2013. 01)

H01G 11/84(2013. 01)

(56) 对比文件

CN 1868012 A, 2006. 11. 22,

CN 101395748 A, 2009. 03. 25,

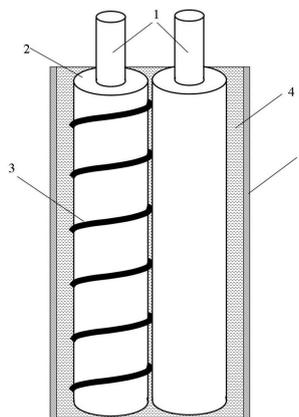
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种纤维状超级电容器及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种纤维状超级电容器及其制备方法,该超级电容器包括第一工作电极、第二工作电极、电解质、隔离纤维和外封装层;工作电极包含丝状导电基底以及包覆于丝状导电基底外的电化学反应活性材料层,隔离纤维缠绕于第一工作电极的表面;第二工作电极与第一工作电极构成相互平行或缠绕结构;电解质填充于工作电极之间,并与工作电极共同包覆于外封装层内。其中第一工作电极和所述第二工作电极均可为一个或多个。本发明的纤维状超级电容器具有良好的柔性及便携性,可以实现高效的储能,极大地丰富人们生活中的电源形式,并可为特殊尖端领域提供特殊形态的储能器。



1. 一种纤维状超级电容器,其特征在于,包括第一纤维状工作电极、第二纤维状工作电极、电解质、隔离纤维和外封装层;所述纤维状工作电极包含丝状导电基底以及包覆于所述丝状导电基底外的电化学活性材料层;所述隔离纤维缠绕于至少一个纤维状工作电极的表面,通过所述隔离纤维的螺距构成离子传输通道;所述第二纤维状工作电极与所述第一纤维状工作电极构成相互平行或缠绕结构;所述电解质填充于所述工作电极之间,并与所述工作电极共同包覆于所述外封装层内。

2. 如权利要求1所述的纤维状超级电容器,其特征在于:所述第一纤维状工作电极为一根或多根,所述第二纤维状工作电极为一根或多根。

3. 如权利要求1或2所述的纤维状超级电容器,其特征在于:所述丝状导电基底采用下列材料中的一种:金属纤维,包括不锈钢纤维、镍纤维;碳基导电纤维,包括碳纤维、碳纳米纤维、石墨烯纤维;高分子导电纤维,包括PEDOT:PSS纤维、聚苯胺纤维、聚噻吩纤维;无机导电化合物纤维;有机/无机复合导电纤维。

4. 如权利要求1或2所述的纤维状超级电容器,其特征在于,所述丝状导电基底包括一丝状芯和若干层皮,其最外层皮为导电性材料。

5. 如权利要求1或2所述的纤维状超级电容器,其特征在于,所述电化学活性材料层的组成重量百分比为:活性物质70~90%,导电剂3~20%,粘结剂1~10%;所述活性物质为下列材料中的一种:碳基材料、金属氧化物、过渡金属的二硫化物、导电高分子材料、导电高分子材料与金属氧化物的复合物、多孔碳材料与金属氧化物的复合物。

6. 如权利要求5所述的纤维状超级电容器,其特征在于,所述电化学活性材料层的厚度为100纳米至50微米。

7. 如权利要求1或2所述的纤维状超级电容器,其特征在于:所述隔离纤维采用下列绝缘高分子材料中的一种:尼龙纤维、涤纶纤维、腈纶聚酯纤维,芳纶纤维、漆包线、细棉线、聚丙烯纤维、聚乙烯纤维、聚偏氟乙烯纤维、聚四氟乙烯纤维、玻璃纤维。

8. 如权利要求1或2所述的纤维状超级电容器,其特征在于,所述电解质为下列中的一种:液态电解液、有机体系的盐溶液、半固态电解质;所述半固态电解质包括:灌注后再固化的无机或有机半导体、离子液体、无机或有机凝胶电解质。

9. 一种制备权利要求1所述纤维状超级电容器的制备方法,其步骤包括:

1) 在丝状导电基底上制备电化学活性材料,形成纤维状工作电极;制备至少两个工作电极;

2) 在至少一个工作电极的表面缠绕隔离纤维;

3) 将缠绕有隔离纤维的工作电极与至少一根其它工作电极构成相互平行或缠绕结构;

4) 将组装好的工作电极置于一外封装层内;

5) 在工作电极与外封装层之间填充电解质,形成纤维状超级电容器。

10. 如权利要求9所述的纤维状超级电容器的制备方法,其特征在于,所述电化学活性材料的制备方法包括:提拉法、化学气相沉积、水热法、电化学方法。

## 一种纤维状超级电容器及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化学储能电源中的超级电容器领域,特别涉及一种柔性、可编织、便携的纤维状超级电容器及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 人类社会过度使用化石能源,导致环境问题的恶化,并直接影响着人类的可持续发展。因此,开发绿色的能源和高效储能设备显得尤为重要。超级电容器是一种基于电化学双电层的高效储能设备,越来越受到科学界和产业界的重视。相比于化学电池(如锂离子电池、镍氢电池等),超级电容器具有更好的功率输出能力,这就使得超级电容器在如电动汽车等某些领域格外受到重视。近些年来,柔性电子学的兴起极大地促进了柔性储能设备的发展。传统的柔性超级电容器由平面的柔性电极、电解液和隔膜组成。虽然相比于硬性结构的超级电容器,柔性的超级电容器具有更为广泛的应用,但其在某些领域的应用仍然受到一定的限制,如其便携性差或者特殊的空间限制其组装等。

[0003] 传统的柔性超级电容器的平面二维结构限制了它的一些应用形式,比如可编织性、可穿戴性、可任意组装性和对细长应用空间的适应性。为了满足这样的应用要求,将超级电容器的形态从二维平面变为一维的纤维结构是人们一直以来梦想。但是,当人们考虑将超级电容器的形态从二维平面变为一维的纤维结构时,就不得不面临几个难以克服的问题。首先,与在平面电极间插入平面隔离膜的工艺相比,在两根纤维间构筑隔离膜的工艺十分复杂,且成本高,产品稳定性差。其次,无论二维平面超级电容器还是一维纤维状超级电容器,都要求隔离膜及其材料在具有很好的绝缘性和空间隔离性的同时,还具有很好的离子通透性、结构稳定性和易组装性。显而易见这些前后要求是有一定的矛盾的,如果基于传统平板式电容器的隔膜设计概念,这些要求几乎不可能同时在一维的纤维状电容器上实现。

### 发明内容

[0004] 针对现有柔性储能设备在应用形式多样化需求中遇到的困难,本发明的目的是提供一种柔性、高效、便携式以及可编织、特别是可穿戴的纤维状超级电容器及其制备方法,可以有效地满足柔性储能设备实用多样化的需求。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种纤维状超级电容器,包括第一工作电极、第二工作电极、电解质、隔离纤维和外封装层;所述工作电极包含丝状导电基底以及包覆于所述丝状导电基底外的电化学活性材料层;所述隔离纤维缠绕于所述第一工作电极的表面;所述第二工作电极与所述第一工作电极构成相互平行或缠绕结构;所述电解质填充于所述工作电极之间,并与所述工作电极共同包覆于所述外封装层内。

[0007] 所述第一工作电极和所述第二工作电极均可为一个或多个。

[0008] 一种纤维状超级电容器的制备方法,其步骤包括:

[0009] 1) 在丝状导电基底上制备电化学活性材料,形成纤维状工作电极;制备至少两个工作电极;

[0010] 2) 在至少一个工作电极的表面缠绕隔离纤维;

[0011] 3) 将缠绕有隔离纤维的工作电极与至少一根其它工作电极构成相互平行或缠绕结构;

[0012] 4) 将组装好的工作电极置于一外封装层内;

[0013] 5) 在工作电极与外封装层之间填充电解质,形成纤维状超级电容器。

[0014] 所述丝状导电基底可以为实心结构或空心结构;其切面形状可以是圆形的,也可以是其它形状,比如长方形、椭圆形等。丝状导电基底可以采用金属丝或非金属导电丝线,例如碳纤维、碳纳米纤维,石墨烯纤维,导电高分子纤维、无机导电化合物纤维以及有机/无机导电复合纤维等。丝状导电基底还可以是多层结构,比如在导电性材料或非导电性材料制成的丝状芯外层包裹导电性材料皮;也可以包括一芯和若干层皮,芯和内层的皮为导电性材料或非导电性材料,最外层的皮为导电性材料。所述导电性材料为有机导电材料或无机导电材料或有机/无机复合导电材料。优选的丝状导电基底为碳纤维、碳纳米纤维、石墨烯纤维、不锈钢纤维和镍纤维等轻质的材料。丝状导电基底的直径可以为1微米-3mm之间,优选直径为5微米-100微米。

[0015] 超级电容器的性能首先取决于其所使用的电极材料(上述包覆于丝状导电基底外的电化学活性材料层的主要组成部分)特性。电极材料可以是任何传统超级电容器所使用的电极材料,比如:当前已经商业化的电极材料,活性炭、墨水碳、碳气凝胶和金属氧化物(以高性能但昂贵的贵金属氧化物  $\text{RuO}_2$  或者贱金属氧化物  $\text{MnO}_2$  为代表)、导电高分子材料(包括 PEDOT:PSS, 聚苯胺, 聚噻吩)等;也可以是现在正在研发的高性能电极材料,如:碳基材料(包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯及其金属氧化物或者导电高分子复合物)、过渡金属的二硫化物( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{VS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ 等)或者多孔碳材料与金属氧化物的复合物、金属氧化物和导电高分子的复合物等。电极材料膜的制备方法可以是常见的任何制备手段,如配制相应电极材料的浆料,并通过电极浸入浆料中再取出烘干除去溶剂的方法制备(提拉法);或者化学气相沉积、水热法制备纳米结构的电极材料;或者电化学聚合导电高分子、电化学沉积金属氧化物等等。优选的电极材料制备方法为提拉法。涂覆的电化学活性材料的组成重量百分比一般为活性电化学物质 70-90%(即上面提到的活性炭等各种电极材料),导电剂 3-20% 和粘结剂 1-10%。导电剂可以使用乙炔碳等材料,粘结剂可以使用聚偏氟乙烯(PVDF)或者聚四氟乙烯(PTFE)等材料。电极材料的制备厚度可根据其本身的电容性质来确定,一般优选的材料厚度在 100 纳米-50 微米。

[0016] 在传统平板超级电容器中,隔膜能够将两工作电极隔开,防止两电极直接接触导致的短路(或漏电);并且,隔膜还需是多孔薄膜,从而有利于电解液中离子的扩散;此外,隔膜还需具有高的耐电解液的腐蚀程度。在本发明的纤维状超级电容器里,隔膜的设计和选择同样尤为重要。本发明的隔离纤维结构,不仅可以有效地避免纤维电容器弯折时两纤维电极的直接接触,同时还可以构成高效的离子传输通道。该隔离纤维可以是绝缘高分子纤维,如尼龙纤维、涤纶纤维、腈纶聚酯纤维,芳纶纤维、漆包线、细棉线、聚丙烯纤维、聚乙烯纤维、聚偏氟乙烯纤维、聚四氟乙烯纤维、玻璃纤维,等等。该隔离纤维均匀地缠绕于工作电极表面,缠绕的疏密程度可以根据具体的电极直径和应用形式进行选择,如对于直径为 100

微米的工作电极,优选的绝缘纤维直径在 10 微米-100 微米之间,优选的缠绕螺距为 0 微米-500 微米之间。相比于传统的隔膜材料,本发明使用的这种隔离纤维不需要具备多孔的特性,内部的离子可以通过螺距通道传输,从而这种隔离纤维在材料的选择上更为丰富,一些传统隔膜不能使用的材料都可以用于这种隔离纤维,如聚四氟乙烯塑料纤维,聚偏氟乙烯塑料纤维等等,进而可以有效的降低隔膜的制备成本和最终的电容器成本。

[0017] 上述超级电容器中包含两个工作电极。隔离纤维缠绕于第一工作电极上。第二工作电极的结构可以和第一工作电极的结构一样(包括了隔离纤维)或者仅由丝状导电基底和其表面电极材料构成(不包括隔离纤维)。在组装成超级电容器时,两根电极可以相互紧挨着平行放置,或者相互缠绕(包括三种缠绕方式:第一工作电极缠绕第二工作电极、第二工作电极缠绕第一工作电极、第一工作电极与第二工作电极互相缠绕),或者也可以是多根第二工作电极缠绕在单根的第一工作电极表面、多根第一工作电极缠绕在单根的第二工作电极表面、多根第一工作电极缠绕在多根的第二工作电极表面等形式。当有多根电极时,将相同类型的电极相互连接在一起,并从封装管(外封装层)的一端引出。由于第一工作电极表面制备的隔离层,这种纤维超级电容器在弯曲的过程中不会出现两电极直接接触的情况。将组装在一起的两电极置于柔性的纤维空心塑料管中,从端口引出电极后,灌入所需的电解质,封装后即制得超级电容器。

[0018] 所述电解质可以为液态电解液,比如水体系的盐溶液,酸溶液或者碱溶液;也可以是有机体系的盐溶液;还可以是半固态电解质,半固态电解质也包括灌注后再固化的固态无机或有机半导体、离子液体、无机或有机凝胶电解质。电解质充满在电容器的外保护层(或称封装套管)及两电极之间。

[0019] 本发明拓展了柔性超级电容器在能源及柔性电子学领域的应用,实现了一种新型的高效储能、高柔性、可编织及便携式的纤维状超级电容器。通过多根纤维超级电容器的串并联,可纺织成各式各样的柔性模块,并且有可能嵌入到我们生活中的衣服、帽子或窗帘中,进而用来作为储能或者备用电源。此外,相比于传统的隔膜材料,本发明使用的这种隔离纤维不需要具备多孔的特性,内部的离子可以通过螺距通道传输,从而这种隔离纤维在材料的选择上更为丰富,一些传统隔膜不能使用的材料都可以用于这种隔离纤维,如聚四氟乙烯塑料纤维,聚偏氟乙烯塑料纤维等等,在隔离材料的选择上更为丰富,可以有效的降低隔膜的制备成本。总之,本发明的纤维超级电容器不仅可以实现应用的多样化,同时在器件的制备工艺、所需的设备投入、产品稳定性和安全性以及降低超级电容器的成本等方面都具有突出的优势。

## 附图说明

[0020] 图 1 是实施例中纤维状超级电容器的轴向剖面的结构示意图;

[0021] 图 2 是实施例中纤维状超级电容器的径向剖面的结构示意图;

[0022] 图 3 是实施例中制备的纤维状超级电容器的性能曲线图。

[0023] 其中:1-丝状导电基底,2-电化学反应材料层,3-隔离纤维,4-电解质,5-封装套管。

## 具体实施方式

[0024] 下面通过具体实施例并配合附图,对本发明做进一步的说明。

[0025] 图 1、图 2 是本实施例的纤维结构超级电容器的结构示意图,其中图 1 为轴向剖面的结构示意图,图 2 为径向剖面的结构示意图。如该两图所示,纤维结构超级电容器包括两个工作电极,每个工作电极均包含丝状导电基底 1 和电化学活性材料层(电极材料)2。该电化学活性材料层 2 为多孔的活性材料薄膜结构,其包附在导电性丝状基底 1 外表面。其中的一个工作电极(左边电极)的表面均匀缠绕隔离纤维 3,另一个工作电极(右边电极)与左边电极平行放置。丝状导电基底 1、电化学活性材料层 2 和隔离纤维 3 共同构成该纤维状超级电容器的主体。该主体置于柔性的封装套管 5 (作为外封装层)中,并从端口引出电极,电解质 4 填充于封装套管 5 内,构成一个完整的纤维超级电容器单元。

[0026] 下面提供图 1、图 2 所示纤维结构超级电容器的制备方法的实例,其步骤如下:

[0027] 1) 制备工作电极:在 14cm 长的表面镀有金的绝缘高分子纤维(直径为 100 微米)基底上多次涂覆和烧结墨水(提拉法),获得膜厚为 10 微米的多孔碳薄膜。所述墨水可以采用普通的钢笔墨水,用作电容器的电化学活性材料。

[0028] 2) 将绝缘漆包线纤维均匀地缠绕在其中一个电极的表面,另一电极平行紧挨放置;

[0029] 3) 将组装好的两个电极放入柔性的聚四氟乙烯封装套管中,灌入电解液,封装后即形成超级电容器。

[0030] 本实例制备 4 个纤维状超级电容器,灌入的电解液分别为:KOH 水溶液,浓度为 6mol/L ;H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液,浓度为 1mol/L ;Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液,浓度为 1mol/L ;H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PVA 凝胶准固态电解质。

[0031] 上述纤维状超级电容器制作完成后,在二电极体系下,测量恒电流充放电和循环伏安曲线。测量结果如图 3 所示,其横坐标为两电极的电压,纵坐标为面积电容。在 100mV/s 的扫描速度下,其循环伏安接近于矩形的形状,说明制备的纤维超级电容器具备良好的电容性质。

[0032] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其进行限制,本领域的普通技术人员可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明的精神和范围,本发明的保护范围应以权利要求所述为准。

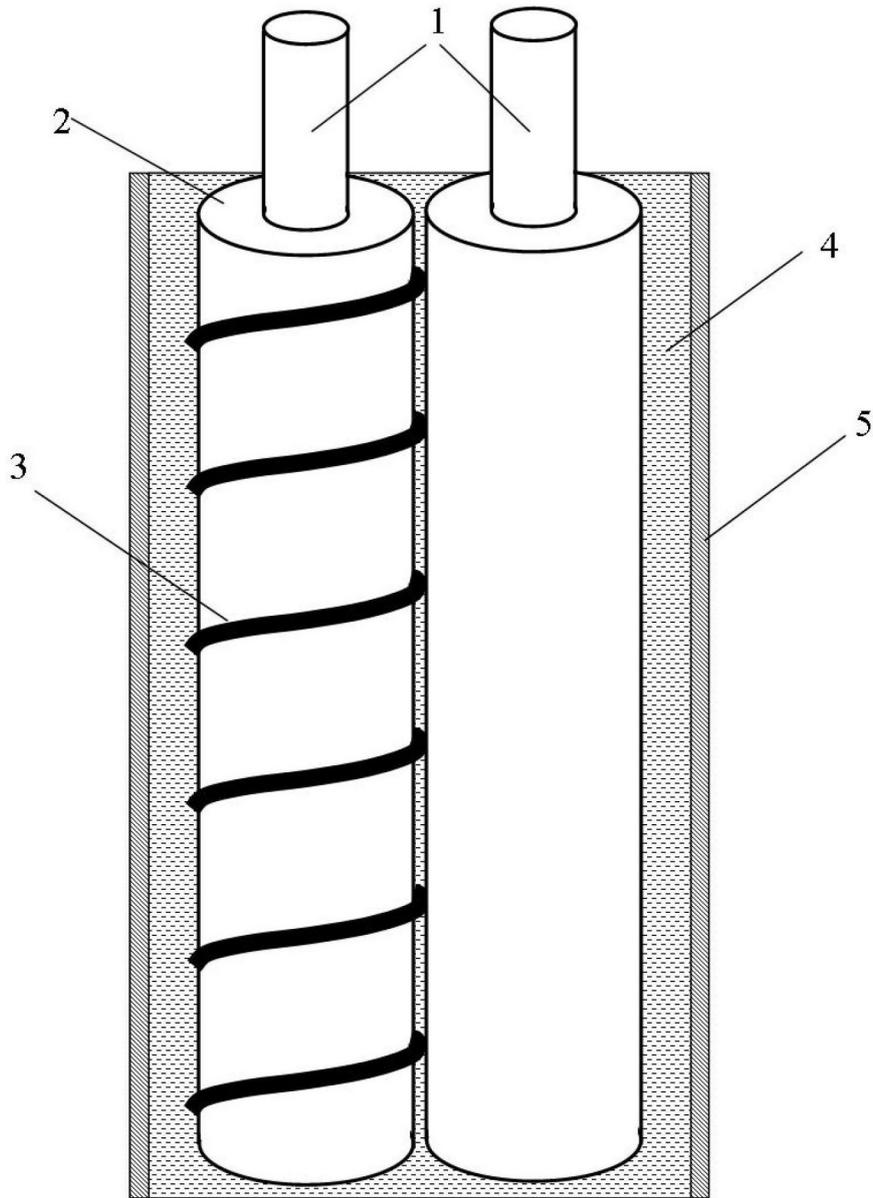


图 1

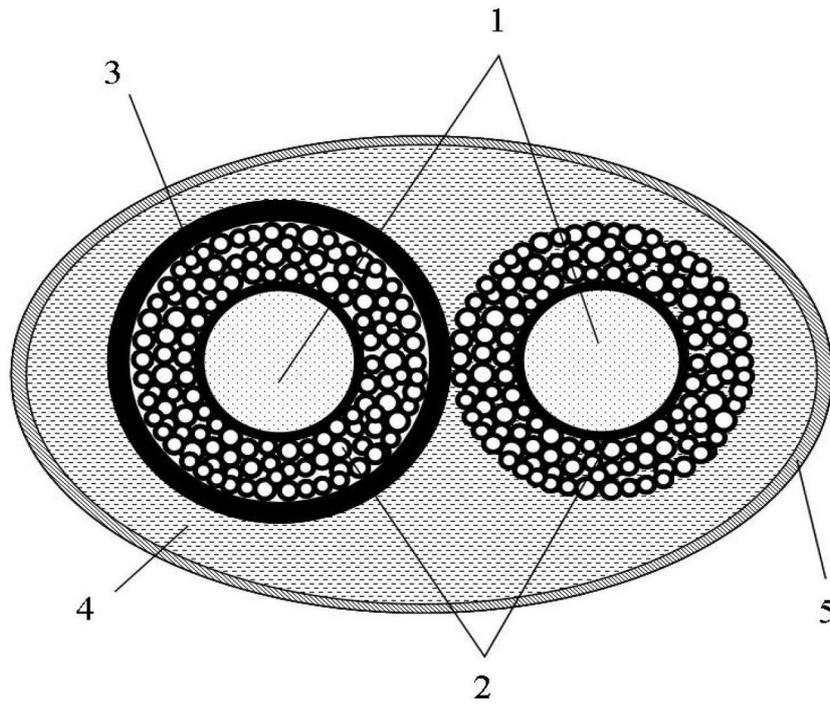


图 2

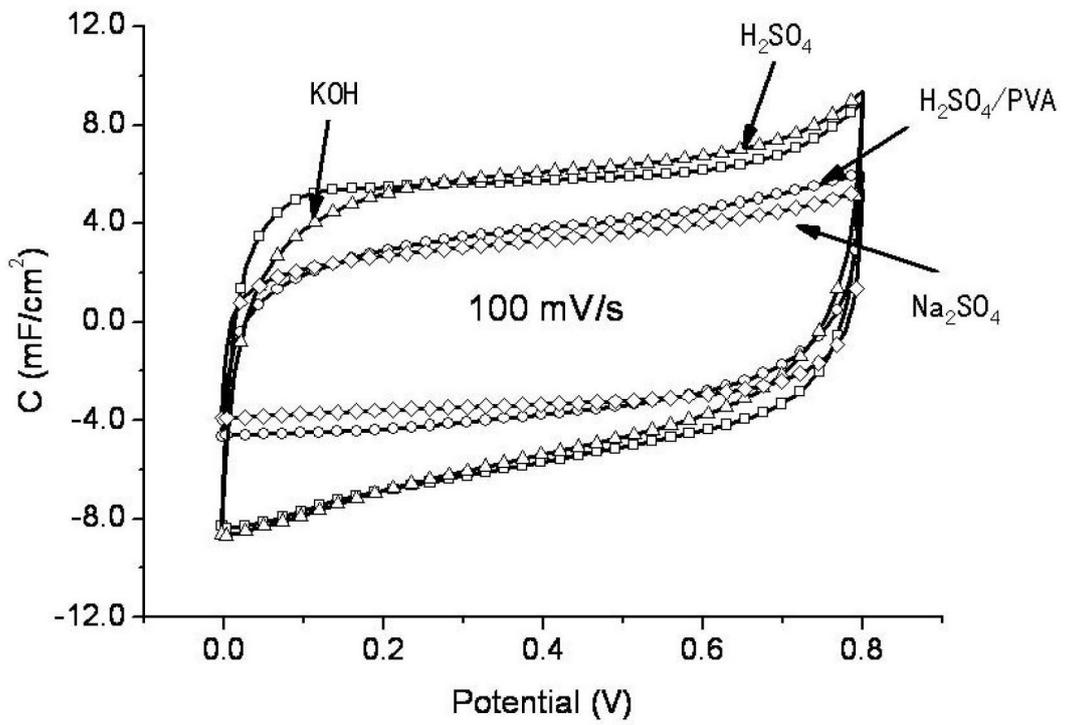


图 3