

· 研究论文 ·

海藻酸钙基凝胶电解质用于纤维超级电容器的连续化制备

张岩峰 张琨 王闯 王兵杰* 彭慧胜*

(聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 纤维电子材料与器件研究院
先进材料实验室 上海 200438)

摘要 溶液挤出法能够连续化制备纤维储能器件,设计与开发高离子电导率的凝胶电解质是实现纤维储能器件一体化挤出的关键.使用海藻酸钙作为聚合物骨架,制备出海藻酸钙/硝酸锂凝胶电解质,其离子电导率高达145.3 mS/cm,并通过溶液挤出法实现了纤维超级电容器的连续制备.基于该凝胶电解质构建的纤维超级电容器,其电压窗口最高可以达到1.8 V,并在0.05~2.00 A/g电流密度下均可正常工作.当纤维超级电容器的充放电电流密度由0.05 A/g增加到0.50 A/g,容量保持率为99.7%.经过1000圈的充放电循环后,纤维超级电容器的容量保持率为99.3%.通过优化凝胶电解质组分、纤维电极直径、凝固浴的浓度和温度,纤维超级电容器的制备速度可以达到20 m/min,最终能够连续构建长度超过3000 m的纤维超级电容器,有望应用于可穿戴电子器件领域.

关键词 纤维超级电容器,凝胶电解质,连续化制备,智能织物

引用: 张岩峰,张琨,王闯,王兵杰,彭慧胜.海藻酸钙基凝胶电解质用于纤维超级电容器的连续化制备.高分子学报,2024,55(3),287-295

Citation: Zhang, Y. F.; Zhang, K.; Wang, C.; Wang, B. J.; Peng, H. S. Calcium alginate based gel electrolyte for continuous preparation of fiber supercapacitor. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(3), 287-295

可穿戴电子设备的快速发展对微型化、柔性化储能系统提出了更高要求^[1-4].纤维储能器件具有独特的一维结构,柔韧性好,可以适应弯曲、扭转、拉伸等多种形变,并且能够通过纺织方法编成大面积储能织物,可以与多种可穿戴设备集成应用^[5-10].其中纤维超级电容器具有充放电速度快、循环稳定性高等特点,有望成为可穿戴电子设备的重要电源^[2,11-16].

连续化制备是实现纤维储能器件真正应用的关键,人们已经开发了多种连续化制备方法,如溶液挤出法^[11,12,15,17]、熔融纺丝法^[13,18]和涂覆法^[19].一般来说,在熔融纺丝过程中,高温会引起电解质挥发和分解^[13,18];而涂覆法^[19]则需要多步

逐层制备,效率较低.相比之下,溶液挤出法借鉴溶液纺丝技术,通过将导电浆料、活性物质浆料、凝胶电解质等活性组分一体化挤出成型,为连续化制备纤维储能器件提供了可行方案^[11,12,15,17].溶液挤出法具有以下优势:(1)简化生产工艺.通过将构建纤维器件的多种组分同步一体化挤出,减少了制备步骤和设备,提高了制备效率;(2)结构便于调节.可以通过调整溶液配方和加工参数来控制纤维器件的直径、长度、内部结构等,从而构建不同结构或型号的纤维器件;(3)低成本且可批量生产.借鉴传统溶液纺丝可以实现连续、快速的规模化制备,便于降低成本.因此,溶液挤出法在未来纤维储能器件领域有着广阔的

2023-09-06 收稿, 2023-09-26 录用, 2023-11-22 网络出版; 国家重点研发计划(基金号 2022YFA1203001, 2022YFA1203002)、国家自然科学基金(基金号 T2321003, 22335003, 52222310)和上海市科委重点项目(项目号 21511104900, 20JC1414902)资助.

* 通信联系人, E-mail: wangbingjie@fudan.edu.cn; penghs@fudan.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23226

应用前景.

在一体化溶液挤出成型过程中,凝胶电解质是影响器件结构和性能的重要组分^[12,15,17].凝胶电解质不仅是离子传输的介质,而且为纤维器件自身结构提供了一定的力学支撑,维持纤维器件在复杂变形条件下的结构稳定性.目前采用的凝胶电解质中,聚合物骨架在高浓度电解质条件下会发生盐析效应,导致电解质中离子浓度下降,降低凝胶电解质的电化学性能^[20].因此,设计与开发具有高离子电导率的凝胶电解质,是实现高性能纤维储能器件连续化制备的关键^[21,22].

在本文中,使用海藻酸钠(sodium alginate,

SA)和硝酸锂(LiNO₃)制备凝胶电解质前驱液,使用活性炭(activated carbon, AC)和碳纳米管(carbon nanotube, CNT)分散液等配制电极浆料.将上述电解质前驱液和电极浆料通过特制的喷丝孔共同挤出,并经过含有钙离子的凝固浴后固化成型.其中电解质前驱液中海藻酸钠与钙离子发生螯合反应,形成海藻酸钙(calcium alginate, CA)/硝酸锂凝胶电解质(如图1所示).最后,经牵伸后连续收集得到纤维超级电容器.该一体化溶液挤出方法制备的纤维超级电容器,展现出优异的电化学性能,为高性能纤维电子器件的连续化制备提供了新思路.

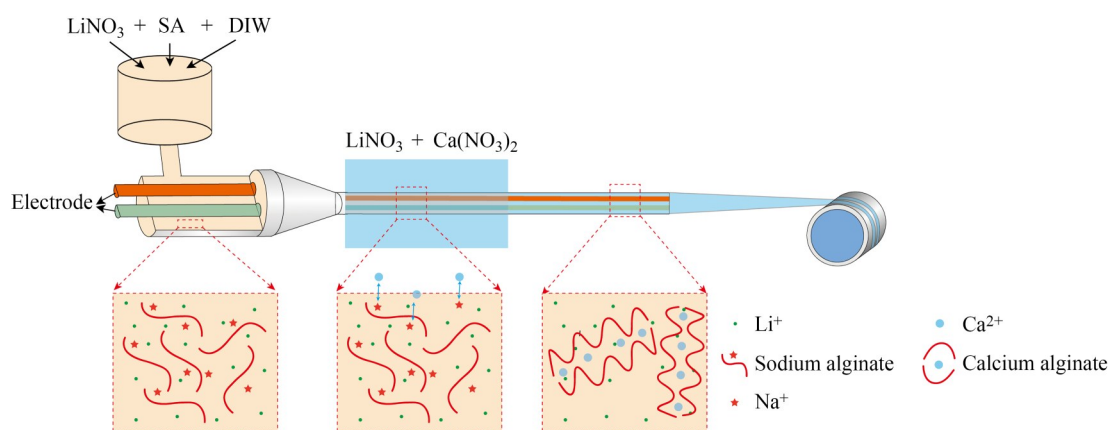


Fig. 1 Schematic preparation process of fiber supercapacitor by a solution-extrusion method.

1 实验部分

1.1 主要试剂

活性炭(分析纯)购自福州益环碳素有限公司;海藻酸钠(分析纯)、硝酸锂(分析纯)、硝酸钙(Ca(NO₃)₂,分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司;碳纳米管水性浆料(10 wt%)及碳纳米管导电剂粉末(多壁碳纳米管)均购自中国科学院成都有机化学有限公司;丁苯胶乳乳液(SBR乳液)购自欧诺瓦化学有限公司;黏结剂LA133购自成都茵地乐电源科技有限公司;实验用水为实验室自制去离子水(deionized water, DIW).

1.2 凝胶电解质前驱液及电极浆料的制备

凝胶电解质前驱液配制:取30 g海藻酸钠粉末,分3批逐次加入1 L去离子水中,以500 r/min搅拌2 h至均匀,然后再分2批次加入2 mol硝酸锂(137.9 g),500 r/min搅拌2 h至均匀,得到黏稠状的电解质前驱液浆料,最后真空静置8 h除泡.其他配方可通过改变海藻酸钠和硝酸锂质量占比

配制得到,所得浆料黏度值均大于 1×10^5 mPa·s.

电极浆料制备:将600 g碳纳米管水性浆料(碳纳米管含量10 wt%)、60 g LA133黏结剂加入1 L烧杯中,使用高速分散机进行混合,在300 r/min下搅拌1 h;加入9 g碳纳米管导电剂粉末,在800 r/min下搅拌1 h;加入150 g电极材料活性炭,在1000 r/min搅拌1 h;加入54 g SBR乳液,在300 r/min下搅拌30 min;将电极浆料转移到2 L储料罐中,在500 r/min下真空搅拌30 min后,真空静置8 h除泡,得到活性炭电极浆料.

1.3 纤维超级电容器的制备

将凝胶电解质前驱液和电极浆料分别装入2 L的特制储料罐中,并用增压泵分别将浆料同步注入特制的同轴喷丝板,其中电解质增压泵压力值设置为5~10 MPa,电极浆料增压泵压力值设置为1.5~6.5 MPa.将喷丝板浸入质量分数为10 wt%的硝酸钙和2~5 mol/L硝酸锂浓度的凝固浴中.挤出浆料经凝固浴成型后由牵引机牵伸,经过

连续化纯净水槽清洗,最后通过卷绕机收集连续成卷,牵引速度和收集速度保持同步,设置为2~20 m/min.

1.4 测试与表征

采用泰思肯(中国)有限公司的VEGA 3 XMU扫描电子显微镜(SEM)对凝胶电解质(冷冻干燥处理后)进行微观形貌表征.

通过交流阻抗谱测试计算得到凝胶电解质的离子电导率.组装不锈钢片(SS)/凝胶电解质/不锈钢片(SS)电池,不锈钢片面积大小为1.6 cm²,电极之间距离为5 mm;之后在电化学工作站进行阻抗谱测试(0.1~1×10⁴ Hz),得到阻抗值 R ,最后根据以下公式计算得到凝胶电解质的离子电导率 σ :

$$\sigma = L / (R \cdot S)$$

使用电化学工作站对活性炭纤维单电极进行循环伏安线性扫描测试和恒定电流充放电测试.

测试采用三电极测试方法,取2 cm长的活性炭纤维电极作为工作电极,铂电极作为对电极,甘汞电极作为参比电极.对纤维超级电容器进行循环伏安扫描测试和恒定电流充放电测试时,样品长度2 cm,以其中一根活性炭纤维电极为参比电极和对电极,另一根活性炭纤维电极为工作电极.

2 结果与讨论

2.1 凝胶电解质的制备与表征

海藻酸钠是一种水溶性的天然聚合物,具有成本低、无毒和可降解等优点.海藻酸钠中具有很多游离的羟基(-OH)和羧基(-COOH),容易形成分子间和分子内氢键,少量的海藻酸钠在水溶液中溶解后,可以得到黏稠的前驱液浆料(图2(a))^[20,23].海藻酸钠与钙离子等二价金属离子在水溶液中可以发生快速的离子交换和螯合配位,交联成一种具有三维网络结构的水凝胶.该

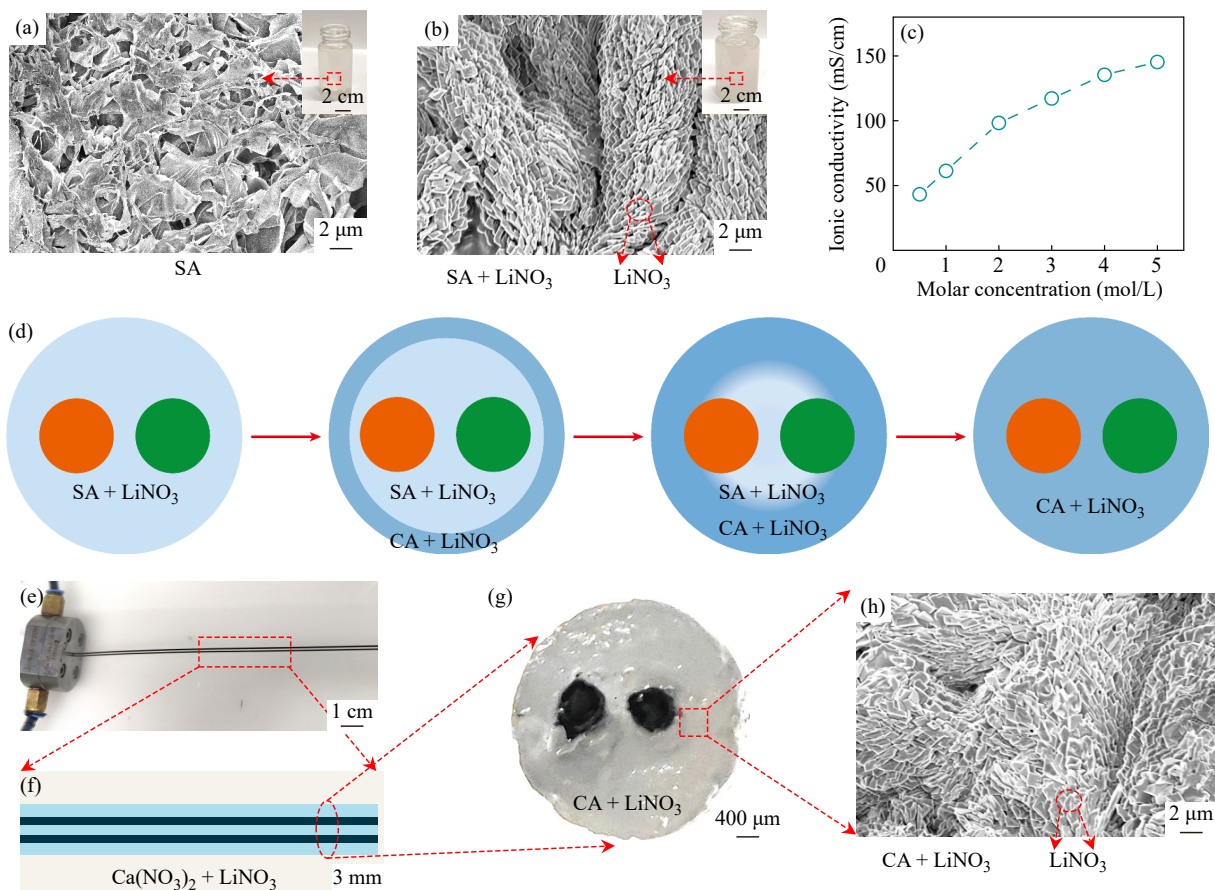


Fig. 2 Photographs and scanning electron microscope images of (a) sodium alginate (SA) and (b) sodium alginate/LiNO₃ inks; (c) Ionic conductivity of gel electrolyte at room temperature with respect to molar concentration of LiNO₃; (d) Mechanism of cross-linking process of calcium alginate (CA)/LiNO₃ gel electrolyte; (e) Photograph of a fiber supercapacitor and (f) its magnification during extrusion; (g) Cross-section photograph of a fiber supercapacitor manufactured by a solution-extrusion method; (h) Scanning electron microscope image of calcium alginate/LiNO₃ gel electrolyte.

水凝胶中包含大量的水溶液,离子在其中可以快速传输,达到与液态电解液相近的性能.

在海藻酸钠浆料中添加硝酸锂,可以形成高离子浓度的海藻酸钠/硝酸锂凝胶前驱液浆料(图2(b)).通过扫描电镜观察,可以看到硝酸锂已将海藻酸钠完全包裹(图2(b)).因为锂离子传输主要在液相的盐溶液中,因此凝胶电解质中硝酸锂的含量越高,其离子电导率越大^[21].如图2(c)所示,当硝酸锂浓度达到5 mol/L,海藻酸钠占比2 wt%时,制备的凝胶电解质离子电导率可以达到145.3 mS/cm.

将含有活性炭的电极浆料与海藻酸钠/硝酸锂凝胶前驱液在凝固浴中共同挤出,凝固浴中的钙离子与海藻酸钠中的钠离子发生离子交换,并迅速形成海藻酸钙/硝酸锂水凝胶(图2(d)).随后,在离子浓度梯度作用下,钙离子逐渐渗透到内层并使海藻酸钠逐层发生钙化,最终形成以海藻酸钙/硝酸锂凝胶电解质包裹的纤维超级电容器(图2(d)~2(f)).从纤维超级电容器的截面图中可见,外层电解质形成稳定的凝胶结构,并完全包裹和固定内部纤维电极(图2(g)).在制备过程中,为了避免凝胶中锂离子因为内外的浓度差而流失,应控制凝胶内外硝酸锂的浓度一致.最终制备的凝胶电解质中仍然含有高浓度的硝酸锂(图2(h)).

2.2 纤维超级电容器的性能表征

活性炭具有在表层吸附锂离子的特性,可用于制备超级电容器(图3(a))^[24-31].如图3(b)所示,对活性炭纤维单电极在-1~1 V范围内进行循环伏安扫描测试,其测试曲线呈现典型的电容特性.基于活性炭电极制备的纤维凝胶超级电容器在0~1.8 V电压范围内也呈现电容特性(图3(c));在该电压范围内,电容器没有析氢析氧反应的发生,表明海藻酸钙/硝酸锂凝胶电解质具有较高的电压窗口和良好的稳定性.同时,纤维超级电容器在不同电压下的恒流充放电曲线保持较好的倾斜曲线和对称性,均显示出良好的电容特性(图3(d)).根据电容公式,在电流不变的情况下,电压窗口越大,超级电容器的充放电时间越长(图3(d)),电极中存储的电量越多(图3(e))^[12,15].当截止电压为1.8 V时,活性炭单电极表现出76.9 mAh/g(以活性炭质量计算)的放电容量(图3(e)).

对活性炭电极进行不同扫描速度的循环伏安

测试,将扫描速度由1 mV/s增加到200 mV/s过程中,循环伏安曲线均呈现出典型电容特性(图3(f)).恒流充放电的电流密度从0.05 A/g增加到2.0 A/g(以单根电极中活性炭质量计算)时,凝胶纤维超级电容器恒流充放电曲线保持较好的倾斜曲线和对称性,展现出良好的电容特性(图3(g)).海藻酸钙/硝酸锂凝胶电解质可以快速传递离子,实现电容器的快速充放电,因此制备的活性炭超级电容器具有优异的倍率性能.在截止电压为1.6 V,电流密度为0.05 A/g下,单根活性炭电极的克容量为75.1 mAh/g;当电流密度为0.5 A/g时,克容量为74.9 mAh/g,容量保持率为99.7%;电流密度进一步增加到2.0 A/g时,活性炭电极仍然保持50.9 mAh/g的容量,容量保持率为67.8%(与75.1 mAh/g@50 mA/g相比),说明在高电流密度下,纤维超级电容器仍能正常工作.电流密度从0.05 A/g增加到0.5 A/g时,比容量由168.8 F/g变为168.0 F/g(以单根电极中活性炭质量计算),几乎不变(图3(h)).当电流密度增加到2.0 A/g时,比容量仍有114.4 F/g.同时在充放电电压范围为0~1.6 V,以0.5 A/g的电流密度充放电1000圈充放电后,纤维超级电容器的容量几乎没有衰减,容量保持率为99.3%(图3(i)).

上述结果表明,海藻酸钙/硝酸锂凝胶电解质具有较高离子电导率,构建的活性炭双电层纤维超级电容器具有良好的容量发挥,同时还展现出优异的倍率性能和循环稳定性.

2.3 纤维超级电容器连续化制备

通过溶液挤出方法可以实现纤维超级电容器的连续化制备和收集,本研究使用该方法成功不间断制备出超过3000 m的纤维超级电容器(图4(a)).其制备速度主要受海藻酸钠与钙离子反应速度的影响.通过优化纤维器件的直径、凝胶电解质前驱液中海藻酸钠含量、凝固浴中硝酸钙浓度和温度等条件,可以调控凝胶电解质钙化的速度,进而控制纤维超级电容器的连续化制备速度.

纤维直径越小,反应速度越快,凝胶前驱液固化速度越快.当纤维超级电容器的直径为1 mm时,制备速度最高可达20 m/min,即每小时可制备1200 m(图4(b)).

凝胶前驱液中海藻酸钠的含量也对纤维超级电容器的制备速度和最终性能起着重要作用.较

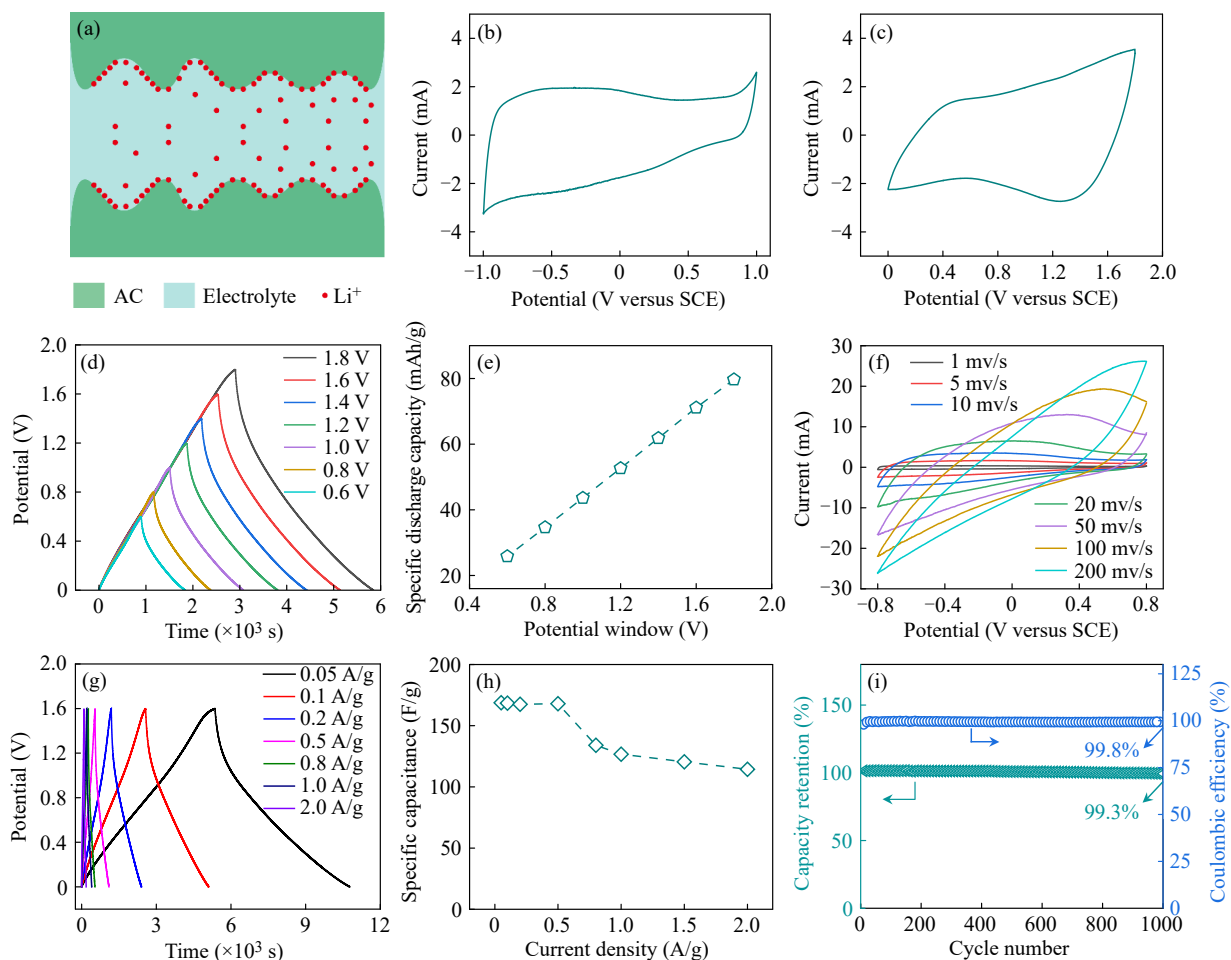


Fig. 3 (a) Schematic of AC-AC supercapacitor; (b) Cyclic voltammograms (CV) of the AC electrode as working electrode, Pt as counter electrode, and saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode; (c) CV of AC-AC fiber supercapacitor based on calcium alginate/LiNO₃ gel electrolyte; (d) The typical charge/discharge curves of AC-AC fiber supercapacitor for different potential windows at a current density of 100 mA/g; (e) Variation of the specific discharge capacity for different potential windows; (f) CV analysis of AC electrodes at various scan rates; (g) The charge/discharge curves of AC-AC fiber supercapacitor for different current densities at a potential window of 0–1.6 V; (h) Variation of specific capacitance for different current density; (i) Cycling stability of AC-AC fiber supercapacitor at a current density of 0.5 A/g. (The online version is colorful.)

高的海藻酸钠含量能够使得凝胶的拉伸强度增加, 最终制备出来的纤维超级电容器的力学性能更好, 有利于后续的编织及应用. 当硝酸锂浓度为 2 mol/L, 凝胶前驱液中海藻酸钠含量低于 2 wt%时, 无法形成稳定结构的纤维超级电容器; 当海藻酸钠含量达到 3 wt%时, 纤维超级电容器的拉伸强度可达 1.1 MPa; 当海藻酸钠浓度达到 5 wt%, 拉伸强度达到 1.8 MPa, 可以满足日常可穿戴器件的使用要求(图 4(c)). 然而, 凝胶中过量海藻酸钙形成的网络结构会对离子传输产生一定的阻碍作用. 凝胶前驱液中海藻酸钠含量超过 3.5 wt%时, 离子电导率会快速下降(图 4(c)). 当硝酸锂浓度为 2 mol/L, 凝胶前驱液中海藻酸钠

含量为 3 wt%时, 凝胶电解质的离子电导率可以达到纯液态电解质(不含海藻酸钠)的 90.9%. 但是当凝胶电解前驱体中海藻酸钠含量升高到 5 wt%时, 凝胶电解质离子电导率下降到纯液态电解质的 48.2%. 此外, 较高的海藻酸钠含量会导致表层海藻酸钙交联的网络结构更加密集, 从而阻碍钙离子向内层的扩散, 凝固速率降低, 制备速度也随之降低(图 4(d)). 因此, 凝胶前驱液中海藻酸钠含量最佳比例为 3 wt%~3.5 wt%.

同样, 凝固浴中的钙离子浓度也对纤维超级电容器的制备速度起着重要作用. 当凝固浴中钙离子含量较低时, 适当升高钙离子的浓度, 可以扩大凝胶内外钙离子浓度差, 有利于加快钙离子

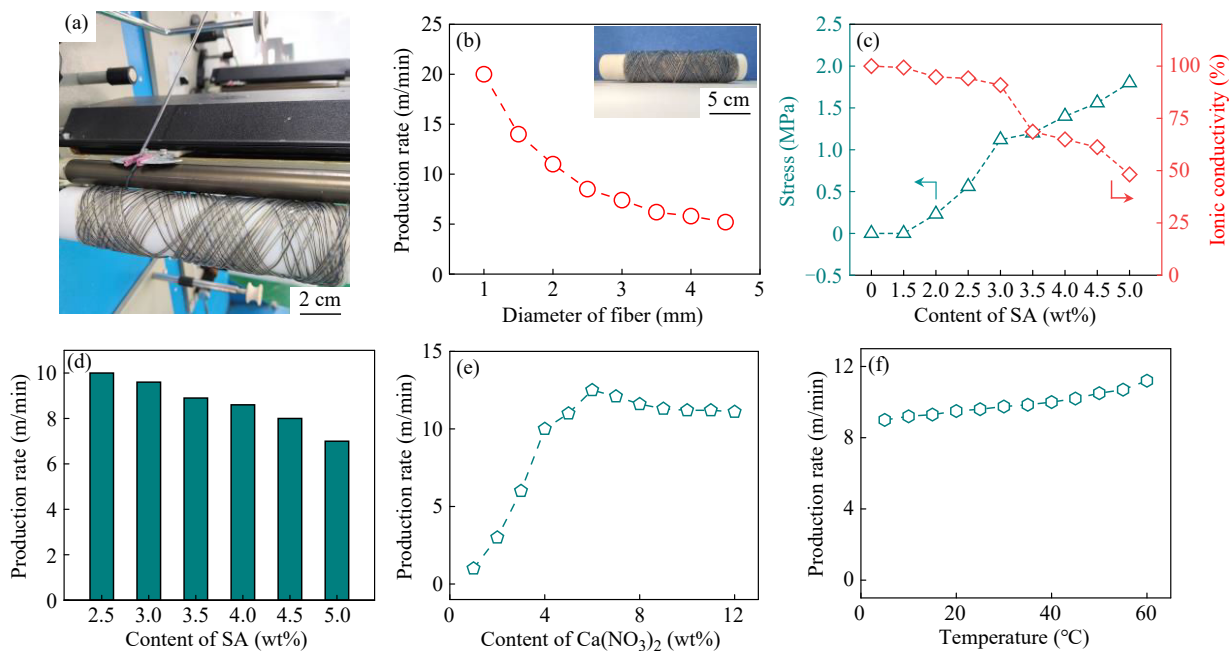


Fig. 4 (a) Photograph of fiber supercapacitor during continuous collection; (b) Production rate of fiber supercapacitor based on different diameters of fibers, inset showing the collected fiber supercapacitors; (c) Stress and ionic conductivity of electrolyte at room temperature with respect to content of sodium alginate; Production rate of fiber supercapacitor with respect to (d) content of sodium alginate, (e) content of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, and (f) temperature.

在凝胶中的扩散, 促进凝胶的快速成型. 当硝酸钙浓度为 1 wt% 时, 海藻酸钠纤维的钙化凝胶时间较长, 制备速度为 1 m/min; 当硝酸钙浓度升高至 6 wt% 时, 制备速度提高到 12.5 m/min, 提升效果显著(图 4(e)). 实验证实, 硝酸钙浓度继续升高时, 凝胶外层会形成交联致密的海藻酸钙层, 阻碍了钙离子的渗透, 最终反而会导致凝胶电解质凝固速度变慢, 纤维超级电容器的制备效率下降(图 4(e)).

此外, 温度也是纤维超级电容器连续化制备的重要影响因素. 凝胶化反应过程中, 适当升高温度可以加快钙离子的扩散速度, 从而提高海藻酸钠的钙化凝胶速度. 当温度从 10 °C 升高到 60 °C 时, 制备速度从 9 m/min 增加到 11.2 m/min (图 4(f)). 然而, 过高的温度会影响海藻酸钠与钙离子的反应, 降低纤维超级电容器的最终力学强度, 因此最佳的制备温度应在 40 °C 左右.

溶液挤出方法是一种适用于连续化制备纤维超级电容器的有效工艺. 通过调节海藻酸钠、硝酸钙和凝固浴的浓度以及控制制备温度, 可以实现快速连续制备, 并且在最佳条件下能够达到较好的性能. 然而, 需要注意的是, 海藻酸钠的含量、纤维直径、硝酸钙浓度等参数对制备速度和电容器性能会产生不同的影响. 在选择工艺条件

时, 需要权衡这些因素, 以便取得最佳的综合效果.

3 结论

海藻酸钠与硝酸锂的结合形成了一种高浓度锂离子凝胶电解质前驱液, 其硝酸锂浓度可达到 5 mol/L. 该凝胶电解质前驱液能够与钙离子结合, 形成海藻酸钙/硝酸锂凝胶. 这种凝胶电解质表现出优异的离子电导率, 可以达到 145.3 mS/cm, 同时还具备活性炭超级电容器所需的高充放电电压窗口. 基于该凝胶电解质, 通过溶液挤出法实现了活性炭纤维超级电容器的连续化制备. 当纤维超级电容器的充放电电流密度由 0.05 A/g 增加到 0.5 A/g 时, 容量保持率为 99.7%. 此外, 在经过 1000 次充放电循环后, 活性炭超级电容器的容量保持率为 99.3%. 本研究进一步探索了纤维器件的直径、凝胶电解质前驱液中海藻酸钠含量、凝固浴中硝酸钙浓度和温度等条件等参数对制备速度的影响. 通过优化这些参数, 纤维超级电容器成功实现了高达 20 m/min 的制备速率, 并且能够连续制备长达 3000 m. 这种高离子电导率的凝胶电解质和纤维器件制备方法也有望在纤维锂离子电池等领域应用, 为纤维储能器件领域的进一步发展提供了新方向.

REFERENCES

- 1 Chen, C. R.; Feng, J. Y.; Li, J. X.; Guo, Y.; Shi, X.; Peng, H. S. Functional fiber materials to smart fiber devices. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(2), 613–662.
- 2 Ma, W. J.; Zhang, Y.; Pan, S. W.; Cheng, Y. H.; Shao, Z. Y.; Xiang, H. X.; Chen, G. Y.; Zhu, L. P.; Weng, W.; Bai, H.; Zhu, M. F. Smart fibers for energy conversion and storage. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(12), 7009–7061.
- 3 Kang, M. J.; Kim, T. W. Recent advances in fiber-shaped electronic devices for wearable applications. *Appl. Sci.*, **2021**, 11(13), 6131.
- 4 Fakharuddin, A.; Li, H. Z.; Di Giacomo, F.; Zhang, T. Y.; Gasparini, N.; Elezzabi, A. Y.; Mohanty, A.; Ramadoss, A.; Ling, J.; Sultati, A.; Tountas, M.; Schmidt-Mende, L.; Argitis, P.; Jose, R.; Nazeeruddin, M. K.; Bin Mohd Yusoff, A. R.; Vasilopoulou, M. Fiber-shaped electronic devices. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(34), 2101443.
- 5 江海波, 廖萌, 常非凡, 张琨, 姜怡, 王兵杰, 彭慧胜. 纤维储能电池的设计和应用. *高分子学报*, **2023**, 54(6), 892–909.
- 6 Man, Z. M.; Zhu, X. L.; Ye, S. Y.; Wu, G.; Bao, N. Z. Recent advances and future perspectives of fiber-shaped batteries. *Energy Fuels*, **2022**, 36(17), 9866–9881.
- 7 Li, P. Z.; Liao, M.; Li, J. X.; Ye, L.; Cheng, X. R.; Wang, B. J.; Peng, H. S. Rechargeable micro-batteries for wearable and implantable applications. *Small Struct.*, **2022**, 3(9), 2200058.
- 8 Kim, H.; Pyun, K. R.; Lee, M. T.; Lee, H. B.; Ko, S. H. Recent advances in sustainable wearable energy devices with nanoscale materials and macroscale structures. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(16), 2270094.
- 9 Wang, L. E.; Fu, X. M.; He, J. Q.; Shi, X. A.; Chen, T. Q.; Chen, P. N.; Wang, B. J.; Peng, H. S. Fiber-based materials: application challenges in fiber and textile electronics. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(5), e1901971.
- 10 Xiang, F. W.; Cheng, F.; Sun, Y. J.; Yang, X. P.; Lu, W.; Amal, R.; Dai, L. M. Recent advances in flexible batteries: from materials to applications. *Nano Res.*, **2021**, 16, 4821–4854.
- 11 Ren, C. L.; Yan, Y. S.; Sun, B. Z.; Gu, B. H.; Chou, T. W. Wet-spinning assembly and *in situ* electrodeposition of carbon nanotube-based composite fibers for high energy density wire-shaped asymmetric supercapacitor. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 569, 298–306.
- 12 Yang, Z. P.; Jia, Y. H.; Niu, Y. T.; Zhang, Y. Y.; Zhang, C. J.; Li, P.; Zhu, M.; Li, Q. W. One-step wet-spinning assembly of twisting-structured graphene/carbon nanotube fiber supercapacitor. *J. Energy Chem.*, **2020**, 51, 434–441.
- 13 Khudiyev, T.; Lee, J. T.; Cox, J. R.; Argentieri, E.; Loke, G.; Yuan, R.; Noel, G. H.; Tatara, R.; Yu, Y.; Logan, F.; Joannopoulos, J.; Shao-Horn, Y.; Fink, Y. 100 m Long thermally drawn supercapacitor fibers with applications to 3D printing and textiles. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(49), e2004971.
- 14 Chen, D.; Jiang, K.; Huang, T. T.; Shen, G. Z. Recent advances in fiber supercapacitors: materials, device configurations, and applications. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(5), e1901806.
- 15 Hong, Y.; Cheng, X. L.; Liu, G. J.; Hong, D. S.; He, S. S.; Wang, B. J.; Sun, X. M.; Peng, H. S. One-step production of continuous supercapacitor fibers for a flexible power textile. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37(8), 737–743.
- 16 Cao, Y. F.; Zhou, T.; Wu, K. J.; Yong, Z. Z.; Zhang, Y. Y. Aligned carbon nanotube fibers for fiber-shaped solar cells, supercapacitors and batteries. *RSC Adv.*, **2021**, 11(12), 6628–6643.
- 17 Liao, M.; Wang, C.; Hong, Y.; Zhang, Y. F.; Cheng, X. L.; Sun, H.; Huang, X. L.; Ye, L.; Wu, J. X.; Shi, X.; Kang, X. Y.; Zhou, X. F.; Wang, J. W.; Li, P. Z.; Sun, X. M.; Chen, P. N.; Wang, B. J.; Wang, Y. G.; Xia, Y. Y.; Cheng, Y. H.; Peng, H. S. Industrial scale production of fibre batteries by a solution-extrusion method. *Nat. Nanotechnol.*, **2022**, 17(4), 372–377.
- 18 Khudiyev, T.; Grena, B.; Loke, G.; Hou, C.; Jang, H.; Lee, J.; Noel, G. H.; Alain, J.; Joannopoulos, J.; Xu, K.; Li, J.; Fink, Y.; Lee, J. T. Thermally drawn rechargeable battery fiber enables pervasive power. *Mater. Today*, **2022**, 52, 80–89.
- 19 He, J. Q.; Lu, C. H.; Jiang, H. B.; Han, F.; Shi, X.; Wu, J. X.; Wang, L. Y.; Chen, T. Q.; Wang, J. J.; Zhang, Y.; Yang, H.; Zhang, G. Q.; Sun, X. M.; Wang, B. J.; Chen, P. N.; Wang, Y. G.; Xia, Y. Y.; Peng, H. S. Scalable production of high-performing woven lithium-ion fibre batteries. *Nature*, **2021**, 597(7874), 57–63.
- 20 Peng, K. L.; Wang, W. Z.; Zhang, J. H.; Ma, Y.; Lin, L. Z.; Gan, Q.; Chen, Y.; Feng, C. G. Preparation of chitosan/sodium alginate conductive hydrogels with high salt contents and their application in flexible supercapacitors. *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 278, 118927.
- 21 Cho, Y. G.; Hwang, C.; Cheong, D. S.; Kim, Y. S.; Song, H. K. Gel/solid polymer electrolytes characterized by *in situ* gelation or polymerization for electrochemical energy systems. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(20), e1804909.

- 22 Xiao, Q.; Deng, C.; Wang, Q. A.; Zhang, Q. J.; Yue, Y.; Ren, S. J. *In situ* cross-linked gel polymer electrolyte membranes with excellent thermal stability for lithium ion batteries. *ACS Omega*, **2019**, 4(1), 95–103.
- 23 Dong, H. B.; Li, J. W.; Zhao, S. Y.; Jiao, Y. D.; Chen, J. T.; Tan, Y. S.; Brett, D. J. L.; He, G. J.; Parkin, I. P. Investigation of a biomass hydrogel electrolyte naturally stabilizing cathodes for zinc-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(1), 745–754.
- 24 Bai, X.; Liu, Q.; Liu, J. Y.; Zhang, H. S.; Li, Z. S.; Jing, X. Y.; Liu, P. L.; Wang, J.; Li, R. M. Hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$ core-shell nanosheet arrays for isolated all-solid state supercapacitor electrodes with superior electrochemical performance. *Chem. Eng. J.*, **2017**, 315, 35–45.
- 25 Gao, S. W.; Sui, Y. W.; Wei, F. X.; Qi, J. Q.; Meng, Q. K.; Ren, Y. J.; He, Y. Z. Dandelion-like nickel/cobalt metal-organic framework based electrode materials for high performance supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, 531, 83–90.
- 26 Guan, X. H.; Huang, M. H.; Yang, L.; Wang, G. S.; Guan, X. Facial design and synthesis of $\text{CoS}_x/\text{Ni-Co}$ LDH nanocages with rhombic dodecahedral structure for high-performance asymmetric supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 372, 151–162.
- 27 He, X. Y.; Li, R. M.; Liu, J. Y.; Liu, Q.; Chen, R. R.; Song, D. L.; Wang, J. Hierarchical $\text{FeCo}_2\text{O}_4@\text{NiCo}$ layered double hydroxide core/shell nanowires for high performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 334, 1573–1583.
- 28 Jia, H. N.; Wang, Z. Y.; Zheng, X. H.; Lin, J. H.; Liang, H. Y.; Cai, Y. F.; Qi, J. L.; Cao, J.; Feng, J. C.; Fei, W. D. Interlaced Ni-Co LDH nanosheets wrapped Co_9S_8 nanotube with hierarchical structure toward high performance supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 351, 348–355.
- 29 Li, Q. H.; Lu, W.; Li, Z. P.; Ning, J. Q.; Zhong, Y. J.; Hu, Y. Hierarchical $\text{MoS}_2/\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{C}$ urchin-like hollow microspheres for asymmetric supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 380, 122544.
- 30 Liang, M. M.; Zhao, M. S.; Wang, H. Y.; Shen, J. F.; Song, X. P. Enhanced cycling stability of hierarchical $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2@\text{PPy}$ core-shell nanotube arrays for aqueous asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 2482–2493.
- 31 Wang, H. Y.; Liang, M. M.; Duan, D.; Shi, W. Y.; Song, Y. Y.; Sun, Z. B. Rose-like Ni_3S_4 as battery-type electrode for hybrid supercapacitor with excellent charge storage performance. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 350, 523–533.

Research Article

Calcium Alginate Based Gel Electrolyte for Continuous Preparation of Fiber Supercapacitor

Yan-feng Zhang, Kun Zhang, Chuang Wang, Bing-jie Wang*, Hui-sheng Peng*

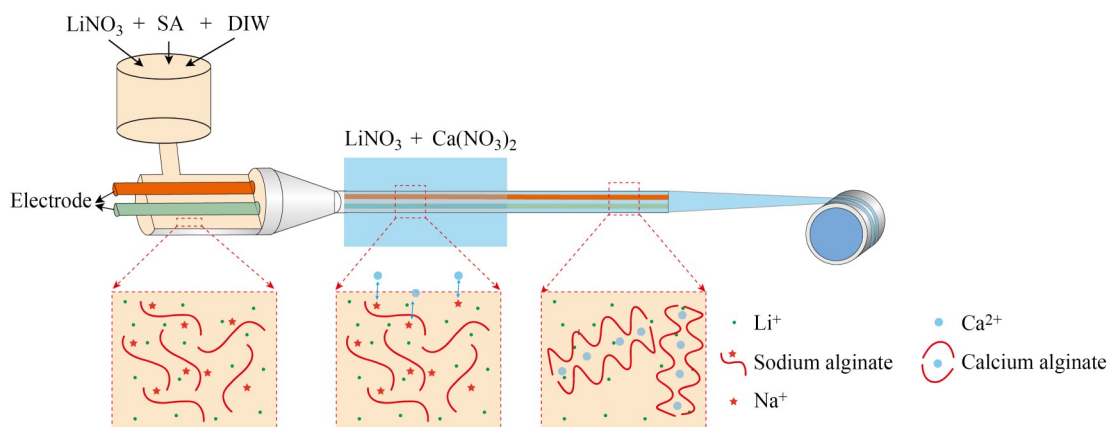
(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Institute of Fiber Materials and Devices, Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200438)

Abstract Solution-extrusion method enables effective continuous fabrication of fiber energy storage devices. The design and development of gel electrolytes with high ion conductivities are the key to producing these fiber energy storage devices in a single step. Here, calcium alginate was used as the gel electrolyte framework to prepare a high-concentration calcium alginate/lithium nitrate gel electrolyte, which exhibited a high ion conductivity of 145.3 mS/cm. This gel electrolyte was extruded together with electrode inks *via* a spinneret and solidified by a coagulation bath, enabling a direct and continuous fabrication of fiber supercapacitors. The fiber supercapacitors based on this gel electrolyte could maintain high stability upon 1.8 V and stably work under current densities ranging from 0.05 A/g to 2.0 A/g. The current density of the fiber supercapacitor was increased from 0.05 A/g to 0.5 A/g, and the discharge capacity retention rate of fiber supercapacitor reached 99.7%. The

* Corresponding authors: Bing-jie Wang, E-mail: wangbingjie@fudan.edu.cn

Hui-sheng Peng, E-mail: penghs@fudan.edu.cn

resulting fiber supercapacitor could preserve 99.3% of the initial capacity after 1000 cycles. By adjusting the composition of gel electrolyte, structure of fiber electrode, concentration and temperature of coagulation bath, we had achieved a production speed of 20 m/min for continuous fiber supercapacitors with lengths over 3000 meters. This fiber supercapacitor is expected to serve as a power source for wearable electronic devices.



Key words Fiber supercapacitor, Gel electrolyte, Continuous production, Smart textile