

超级电容器关键材料与器件专刊



聚吡咯基齿形叉指全固态超级电容器的设计及性能优化

涂 倩¹, 李宪然¹, 刘梦颖¹, 王 红¹, 丁 静², 王永平², 陈良哲¹

(¹荆楚理工学院新能源学院, 湖北 荆门 448000; ²湖北亿纬动力有限公司, 湖北 荆门 448124)

摘要: 寻求具有高电容性能的电极材料制备具有高柔性储能器件, 在当今社会具有重要的研究价值和应用意义。鉴于此, 本工作通过控制单质吡咯 (Py) 和氧化剂过硫酸铵 (APS) 的比例制备出具有高性能的球形颗粒聚吡咯 (PPy) 电极材料; 利用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X射线衍射 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 等对电极材料的微观形貌结构进行表征; 同时利用电化学工作站对电极电化学性能进行分析。结果表明, 当 Py 与 APS 的摩尔比为 1 : 1 时, 表现出优异的电化学性能, 在 0.3 A/g 的电流密度下表现出 193.5 F/g 的高比电容, 5 A/g 电流密度下经过 5000 次充放电循环后, 仍有 85% 的电容保持率。此外, 配制具有优异流变性能的丝网印刷油墨, 基于丝网印刷工艺组装柔性叉指超级电容器, 对比普通叉指器件, 齿形叉指器件表现出更为优异的电化学性能, 在 1 mA/cm² 的电流密度下经过 5000 次充放电循环后, 电容保持率高达 91%, 当功率密度为 0.11 mW/cm² 时, 可产生 0.0344 mWh/cm² 的能量密度。因此, 本工作制备了 PPy 油墨, 通过丝网印刷工艺组装柔性齿形叉指超级电容器, 其在柔性电子设备储能领域具有广阔的发展前景。

关键词: 超级电容器; 聚吡咯; 丝网印刷; 叉指电极

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0256

中图分类号: O 646.5; TS 871.1

文献标志码: A 文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1671-14

Design and performance optimization of polypyrro-based toothed interdigital all-solid-state supercapacitors

TU Qian¹, LI Xianran¹, LIU Mengying¹, WANG Hong¹, DING Jing², WANG Yongping², CHEN Liangzhe¹
(¹College of New Energy, Jingchu University of Technology, Jingmen 448000, Hubei, China; ²EVE Power Co., Ltd., Jingmen 448124, Hubei, China)

Abstract: The search for electrode materials with high capacitance performance for use in flexible energy storage devices is of significant research and application importance in contemporary applications. Herein, high-performance spherical polypyrrole (PPy) electrode materials were prepared by controlling the ratio of pyrrole (Py) and the oxidant ammonium persulfate (APS). The microstructure of the electrode materials was characterized using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and Fourier transform infrared spectroscopy, while the electrochemical performance of the electrode was analyzed using an electrochemical workstation. The results show that when a Py-to-APS molar ratio of 1 : 1 yields excellent electrochemical performance, with a high specific

收稿日期: 2026-03-28; 修改稿日期: 2026-04-13。

基金项目: 湖北省教育厅高校优秀中青年科技创新团队 (T2022038); 荆门市科技计划 (2025YFYB059); 荆楚理工学院联合培养研究生科研基金 (YJS2601)。

第一作者: 涂倩 (2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为储能材料及器件, E-mail: 2781835421@qq.com; 通信作者: 陈良哲, 副教授, 研究方向为智能材料与先进器件, E-mail: chen_lz1991@jcut.edu.cn。

引用本文: 涂倩, 李宪然, 刘梦颖, 等. 聚吡咯基齿形叉指全固态超级电容器的设计及性能优化[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1671-1684.

Citation: TU Qian, LI Xianran, LIU Mengying, et al. Design and performance optimization of polypyrro-based toothed interdigital all-solid-state supercapacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1671-1684.

capacitance of 193.5 F/g at a current density of 0.3 A/g, and a capacitance retention rate of 85% after 5000 charge - discharge cycles at a current density of 5 A/g. In addition, an ink with excellent rheological properties was formulated, and a flexible interdigital supercapacitor was fabricated via a screen-printing process. Compared with conventional interdigital devices, toothed interdigital designs exhibit superior electrochemical performance. The resulting device shows a capacitance retention rate of up to 91% after 5000 charge-discharge cycles at an area current density of 1 mA/cm². At a power density of 0.11 mW/cm², it delivers an energy density of 0.0344 mWh/cm². Overall, the PPy ink developed in this study, combined with the fabrication of a flexible toothed interdigital supercapacitor through screen printing, demonstrates promising potential for applications in flexible electronic energy storage devices.

Keywords: supercapacitor; polypyrrole; screen printing; interdigital electrode

随着柔性可穿戴电子设备的不断发展,智能手表、健康监测带、柔性显示屏和可拉伸传感器等相继出现^[1-3],对小型柔性储能设备的需求不断攀升,虽然微型薄膜锂离子电池已被广泛应用于相关设备中并取得明显进步,但是其作为电源系统仍然存在循环使用寿命短、力学性能差和功率密度低等问题严重限制其使用范围^[4-5]。超级电容器作为一种新型储能设备,由于其快速充放电、循环使用寿命长、高功率密度和柔性兼容等特性在柔性储能设备研究中受到广泛关注^[6-8]。

超级电容器传统组装工艺核心是将电极、隔膜和电解液按照三明治结构组装形成稳定电化学储能单元^[9],但其存在界面接触电阻大、电解液浸润不充分、电流分布不均和体积大等问题,难以满足新一代超级电容器微型化、集成化、高功率密度的发展需求^[10-11]。因此,通过一种简单的组装工艺开发具有高灵活性、高比电容的超级电容器是非常有意义的。平面叉指结构超级电容器是在同一平面内交叉排列的正负极上,涂覆凝胶电解质后形成的^[12]。相较于传统层状结构超级电容器,叉指器件实现了无隔膜平面化布局,有效突破了传统器件难以微型集成的难题,显著提升了器件的功率密度与柔性集成适配性,然而该结构仍存在电场分布不均和有效电化学面积有限等问题,导致活性材料利用率低、倍率性能与循环稳定性差^[11,13-15];通过合理的结构设计可以有效改善上述问题,因此在此基础上设计齿形叉指电极应用于超级电容器,既保留了普通叉指微型化、平面化的优势,又通过锯齿状几何设计进一步优化电场分布,有效减小了相邻叉指电极之间的间距,缩短了离子扩散路径,显著减小了器件

内部等效电阻的影响^[16-18],从而弥补了普通叉指电极的性能短板,实现了电化学性能与集成适用性的协同提升,成为微型超级电容器极具潜力的结构优化方案。

电极材料作为超级电容器的重要组成部分,其选择对超级电容器的性能具有至关重要的作用。常见的材料主要包括碳材料和赝电容材料(过渡金属氧化物或氢氧化物和导电聚合物等)^[19-20]。相较于碳基材料,赝电容材料由于其可逆的氧化还原反应可以表现出高电容特性而备受关注^[21]。其中,导电聚合物通过氧化还原过程中离子嵌入和脱出实现能量存储,不仅展现出高能量密度,还具备优异的柔性特性,使其在柔性可穿戴储能领域中具有极大的开发潜力^[22]。聚吡咯(PPy)作为一种典型的导电聚合物,由于其高导电特性、高赝电容特性、制备简单和无毒等特点,从众多电极材料中脱颖而出,成为研究热点之一^[23-24]。

除电极材料选择外,制备工艺对超级电容器性能同样具有不可忽视的重要影响。印刷电子技术作为一种极具发展前景的工艺,已经被广泛用于超级电容器的制备中^[25]。常见工艺包括3D打印、喷墨印刷和丝网印刷等^[26-28]。虽然3D打印可增加电极厚度被认为是提高体积电容和能量密度非常有前景的方法,但是3D打印电极封装过程复杂,大大提高了加工难度和成本;喷墨印刷操作简单,可以实现印刷图案的精确调控,但是由于基材和油墨之间存在界面兼容性问题,基材不适配极易使喷墨打印失败,使用场景严重受限;相较于前两者,丝网印刷工艺通过施加一定压力将油墨透过丝网转移至基材表面形成图案,操作简单、成本低廉且可兼容刚性

基材和柔性基材, 凭借这些优势丝网印刷在众多印刷工艺中脱颖而出, 成为印刷电子产业化的核心工艺之一, 具有巨大的应用潜力^[29-30]。

鉴于此, 如图1所示, 本工作合成具有高性能的聚吡咯电极材料, 通过调控单质吡咯(Py)和氧化剂过硫酸铵(APS)的比例实现形貌与性能的双

重调控, 材料表现出优异的电化学性能。随后, 制备PPy油墨, 并研究其流变性能和印刷适应性, 同时基于丝网印刷工艺组装具有高柔性聚吡咯齿形叉指超级电容器, 其具有出色的柔韧性和力学性能, 对比普通叉指超级电容器, 表现出优异的能量密度, 在柔性可穿戴电子设备领域具有广阔的应用前景。

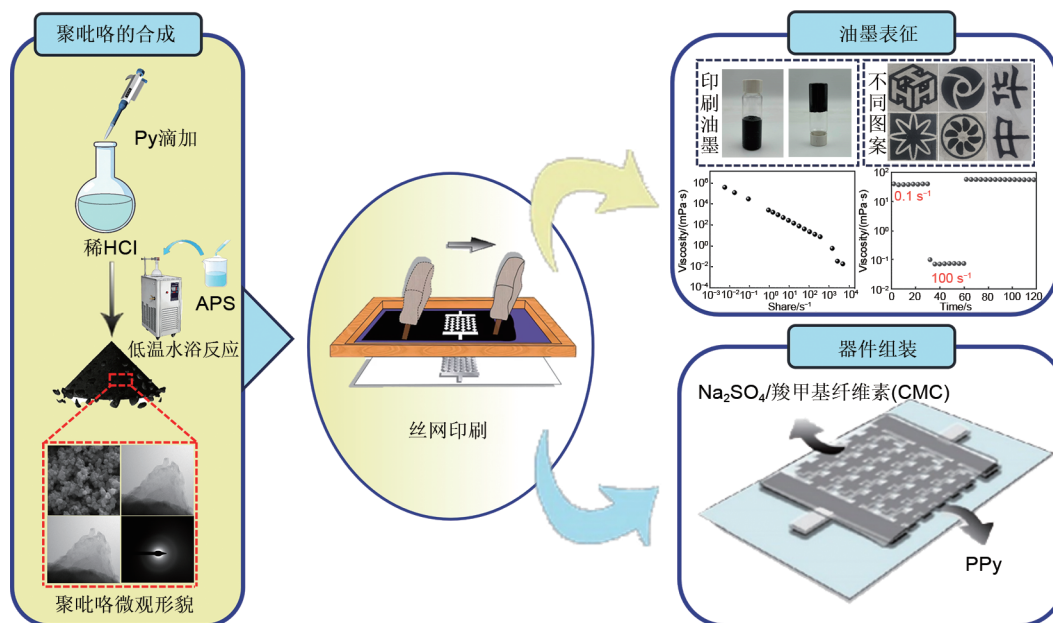


图1 聚吡咯齿形叉指超级电容器制备流程

Fig. 1 Flowchart of PPy toothed interlaced supercapacitor

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本实验所用药品均为分析纯, 盐酸(HCl)、无水乙醇、无水硫酸钠(Na_2SO_4)和*N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 国药集团化学试剂有限公司; 吡咯、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)和过硫酸铵, 上海麦克林生化技术有限公司; 乙炔黑, 苏州翼隆晟能源科技有限公司; 聚偏二氟乙烯(PVDF), 阿科玛(中国)投资有限公司; 泡沫镍(纯度99.8%, 厚度1.0 mm), 昆山广嘉新材料有限公司; 整个实验用水均为去离子水。

CS310X电化学工作站, 武汉科思特仪器股份有限公司。

1.2 聚吡咯的制备

(1) Py前处理

吡咯单体易变质, 使用前需要重新蒸馏提纯。将变质的Py加入全玻璃蒸馏烧瓶中, 升温至

130℃, 冷凝回流收集。整个再蒸馏过程应在避光条件下进行。

(2) PPy的制备

量取25 mL浓度为0.1 mol/L的HCl溶液(430 μL 的HCl定容50 mL)倒入烧瓶中。随后, 将480 μL 重蒸的Py缓慢滴入上述盐酸溶液中, 搅拌30 min, 转移至3℃的冷浴锅中, 继续搅拌30 min。同时, 称量1.5844 g过硫酸铵并溶解在25 mL浓度为0.1 mol/L的HCl溶液中, 然后将APS溶液逐滴加入上述混合溶液中, 继续搅拌反应2 h。反应完成后, 过滤并用无水乙醇洗涤至滤液澄清, 收集滤饼, 放入80℃真空干燥箱干燥12 h, 最后收集聚吡咯粉末, 并通过150目筛备用。通过调整Py与APS的摩尔比(1:0.5、1:1、1:2)来调节纳米PPy的性能。当APS添加量分别为0.7922 g、1.5844 g和3.1688 g时, 将样品命名为PPy-0.5、PPy-1和PPy-2。

1.3 聚吡咯超级电容器印刷与组装

首先, 称取制得的PPy粉末作为活性材料, 乙

炔黑和PVDF分别作为导电材料和黏结剂，按照质量比为8:1:1的比例混合均匀，随后加入适量NMP溶剂继续搅拌均匀，获得PPy油墨。随后，取适量油墨置于80目丝网表面，施加一定压力将油墨转移至印有导电银叉指集流体表面，并放入80℃真空干燥箱干燥12 h，获得PPy叉指电极。最后，将CMC/Na₂SO₄凝胶电解质（称取1 g的CMC-Na置于50 mL单口烧瓶，加入15 mL去离子水，随后在75℃加热条件下搅拌至完全溶解，同时称取0.5681 g的Na₂SO₄溶于5 mL去离子水中，逐滴加入CMC-Na凝胶液中继续搅拌至溶液澄清透明，冷却至室温，即获得CMC/Na₂SO₄凝胶电解质）滴涂在叉指电极表面，室温静置2 h后，用保鲜膜封装器件获得PPy柔性叉指超级电容器。

1.4 电化学性能

利用电化学工作站对电极和超级电容器在常温下进行线性循环伏安曲线(CV)、恒电流充放电(GCD)、交流阻抗(EIS)和循环稳定性测试。

电极在三电极体系下进行电化学性能测试。将活性材料(PPy)、导电材料(乙炔黑)和黏结剂(PVDF)按照质量比为8:1:1的比例混合均匀，加入适量NMP作为溶剂制备电极浆料，随后取适量浆料用刮刀涂布在泡沫镍(1 cm×1 cm)表面，放入真空干燥箱80℃干燥12 h，取出压片并计算其活性质量。上述电极片作为工作电极，Ag/AgCl作为参比电极，铂片作为辅助电极，电解液选用浓度为1 mol/L的Na₂SO₄进行电极测试。CV和GCD的电位窗口为0~0.6 V；EIS测试频率范围为0.01 Hz~100 kHz、振幅为10 mV。电极比电容计算方法见式(1)。

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

式中， C_m 为质量比电容，F/g； I 为恒电流，A； Δt 为放电时间，s； m 为活性材料质量，g； ΔV 为电位窗口，V；

超级电容器在两电极体系下进行测试。通过丝网印刷工艺组装叉指超级电容器，正负极均为PPy活性材料；其中普通叉指器件面积为5.60 cm²，齿形叉指器件面积为7.40 cm²。超级电容器比容量(C_s , mF/cm²)、能量密度(E , mW h/cm²)和功率密度(P , mW/cm²)计算方法见式(2)~式(4)。

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{S \times \Delta V} \quad (2)$$

$$E = \frac{C_s \times \Delta V^2}{7200} \quad (3)$$

$$P = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad (4)$$

式中， S 为活性材料所占面积，cm²。

1.5 表征

PPy样品的电阻、方阻和电导率使用常州海尔帕电子科技有限公司生产的HPS2662精密四探针电阻率测试仪在室温下测得；采用德国Zeiss公司的SIGMA场发射扫描电子显微镜(SEM)和赛默飞公司的Talos F200型透射电子显微镜(TEM)对样品微观形貌进行表征；采用日本理学株式会社的Mini Flex 600型台式X射线衍射仪(XRD)，在10°~80°内对样品晶体结构及结晶性进行表征，辐射源为Cu K_α射线，扫描速率为5°/min；使用北分瑞利集团的WQF-530型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对样品进行红外光谱表征。

2 结果与讨论

2.1 聚吡咯形貌

图2分别为PPy-0.5、PPy-1和PPy-2样品的SEM形貌图，可以清晰地观察到，PPy样品呈现出类球形颗粒状，且表现出明显自聚集倾向。相较于PPy-0.5颗粒[图2(a)和(b)]，PPy-1颗粒[图2(c)和(d)]更加完整且分布更加均匀，表现出更为优异的电化学性能。随着APS添加量的增加，PPy-2颗粒[图2(c)和(d)]的聚集现象越发明显，这可能是氧化剂的增加导致局部聚合反应速率过高，从而使表面官能团未能充分质子化，引发颗粒间非特异性结合，这可能会导致PPy内部离子传输路径受阻，减少活性位点，严重影响其电化学性能^[9]。因此，在PPy的形成过程中氧化剂的含量对反应速率和成核速率具有至关重要的作用，通过调控氧化剂含量有效实现球形颗粒的可控构筑。

为进一步研究PPy-1样品的微观形貌和元素分布特征，进行了TEM和能量色散X射线谱(EDS)测试表征[图3(a)、(b)]，可以观察到C、N、O和S元素在PPy-1球形颗粒样品表面均匀分布，C和N元素源于PPy，O和S可能源于氧化剂和残余的洗涤液无水乙醇，元素能谱图测试结果显示[图3(c)]，PPy中碳和氮比例约为6/1，进一步验证了PPy成功合成。图3(d)和(e)为PPy-1样品的电子选取衍射图(SAED)，由图可知，衍射花样表明PPy-1为非

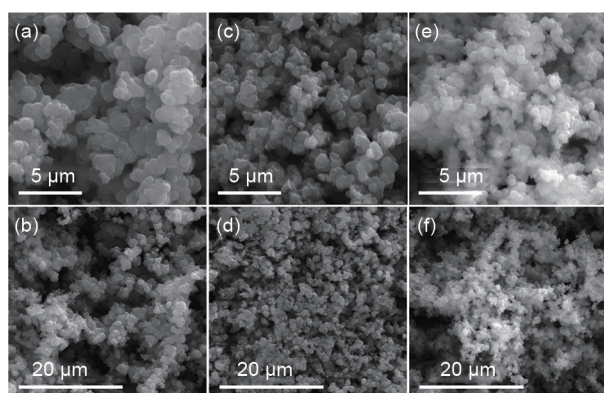


图2 PPy-0.5的SEM图(a)和(b)、PPy-1的SEM图(c)和(d)、PPy-2的SEM图(e)和(f)

Fig. 2 (a) and (b) SEM images of PPy-0.5, (c) and (d) SEM images of PPy-1, (e) and (f) SEM images of PPy-2

晶态。

2.2 聚吡咯结构与物相

图4(a)为PPy-0.5、PPy-1和PPy-2样品的XRD谱图，可见均在 2θ 为 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间出现了无定形PPy的特征峰，说明了PPy成功合成^[32]。此外，随着氧化剂的增加，样品的峰强度有所提升，表明PPy分子链排列更加有序，结构更加完整，这与SEM观察到的有序结构相互印证。在所有样品的XRD图谱中均未发现明显的杂峰，这表明合成样品的纯度较高^[33]。

图4(b)为PPy-0.5、PPy-1和PPy-2样品的红外光谱图。在光谱中可以观察到，位于 1543 cm^{-1} 和

1459 cm^{-1} 处的特征峰分别对应PPy环的对称伸缩振动峰和非对称伸缩振动峰； 1295 cm^{-1} 处的特征峰为C—N键的伸缩振动峰； 1164 cm^{-1} 和 1035 cm^{-1} 处的特征峰属于C—H键的伸振动吸收峰； 894 cm^{-1} 处的峰为C—H的弯曲振动吸收峰； 780 cm^{-1} 处为聚合态PPy的特征峰，表明PPy成功合成^[34-37]。

为进一步分析样品的化学组成，进行了XPS测试[图4(c)]。在XPS全谱图中可以清晰观察到来自PPy的C和N元素信号峰^[38]，少量S元素被检测到，可能由于氧化剂(APS)中的S在氧化过程中被掺杂进PPy分子链。图4(d)~(f)分别为PPy-0.5、PPy-1和PPy-2样品的高分辨N 1s谱图，可以观察到3个样品在 399.53 eV 和 400.35 eV 结合能处均出现质子化氮(—NH—)和质子化正电氮(—N⁺H—)，表明PPy主链结构完整，且成功实现氧化掺杂并形成稳定的结构。同时，3个样品在 $(398.3\pm 0.1)\text{ eV}$ 处均未发现亚氨基(=N—)，这表明在低温下制备的PPy具有较少的缺陷^[39-40]。此外，随着氧化剂的增加，PPy-1和PPy-2样品在 401.46 eV 处出现去质子化正电氮(=N⁺—)，表明PPy-1和PPy-2实现了深度氧化掺杂，部分质子化正电氮进一步耦合转化为去质子化正电氮结构，有效增强了材料的导电性与赝电容活性^[41]。N⁺/N(去质子化正电氮峰面积和总氮峰面积的比值)可用于量化PPy氧化掺杂水平，PPy-0.5、PPy-1和PPy-2的N⁺/N分别为0.00%、20.42%和

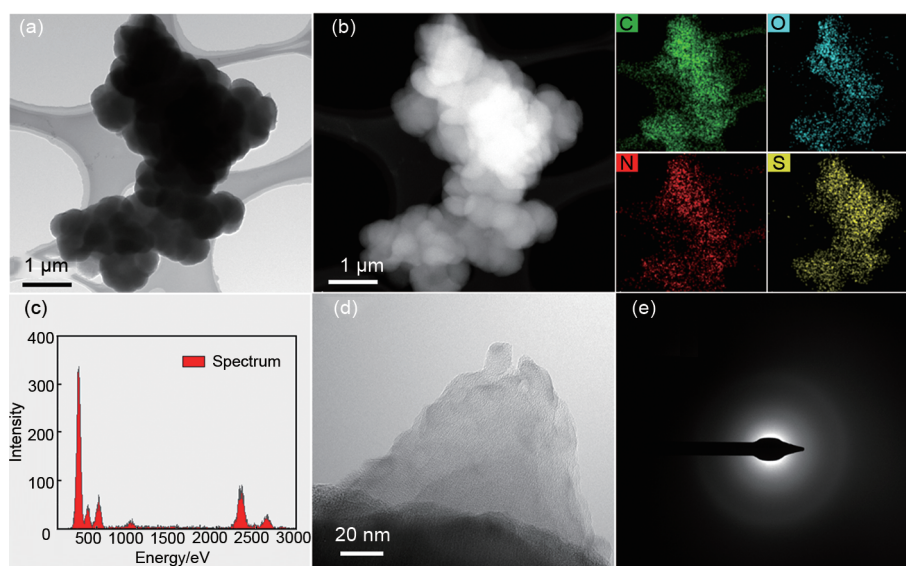


图3 (a) PPy-1样品TEM图；(b) PPy-1样品的元素分布图；(c) PPy-1样品能谱图；(d)和(e) PPy-1样品电子选取衍射图
Fig. 3 (a) TEM image, (b) EDS mapping, (c) energy spectrum, (d) and (e) electron selective diffraction pattern of PPy-1 sample

24.02%，可以看出随着氧化剂 APS 不断增加，PPy 的氧化程度不断增大，然而过度氧化掺杂可能会导致 PPy 共轭结构破坏，电导率和结构稳定性降低，不利于 PPy 材料电化学性能的提升^[42]。

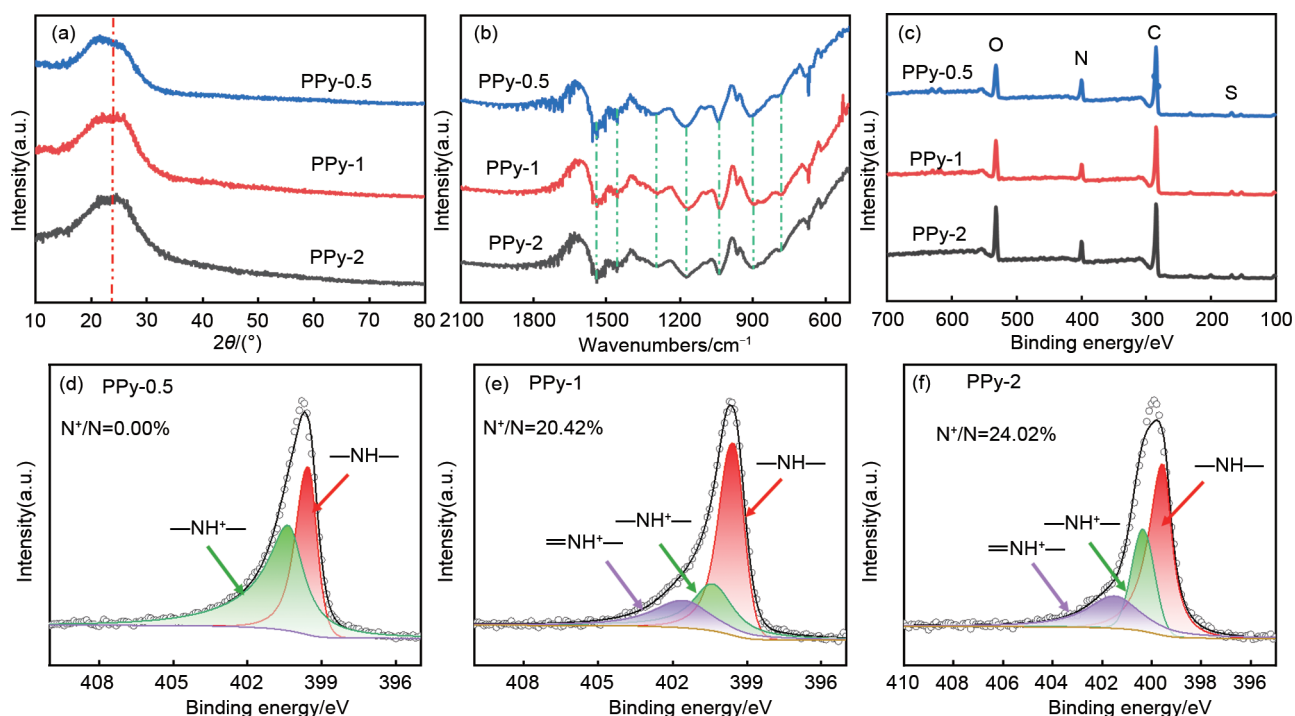


图4 (a) PPy-0.5、PPy-1和PPy-2的XRD图；(b) PPy-0.5、PPy-1和PPy-2的FTIR谱图；(c) PPy-0.5、PPy-1和PPy-2的XPS全谱图；PPy-0.5 (d)、PPy-1 (e)和PPy-2 (f)的N 1s谱图

Fig. 4 (a) XRD patterns of PPy-0.5, PPy-1 and PPy-2, (b) FTIR spectra of PPy-0.5, PPy-1 and PPy-2, (c) XPS full spectra of PPy-0.5, PPy-1 and PPy-2, N 1s spectra of PPy-0.5 (d), PPy-1 (e) and PPy-2 (f)

2.3 导电性能表征

表1列举了PPy-0.5、PPy-1和PPy-2样品的电阻、方阻、电阻率以及电导率测试数据。测试在HPS2662精密四探针电阻率测试仪上进行，从表1数据可以观察到，随着氧化程度的加深，样品电导率逐渐升高，当氧化程度增大至一定程度时，电导率发生骤降，可能因为氧化剂含量过高导致PPy电极材料共轭结构被破坏，电导率下降，这与XPS表征结果一致。相较于PPy-0.5和PPy-2样品，PPy-1表现出更低的电阻、方阻、电阻率和更高的电导率，说明其具有更高的导电特性，可以表现出更为优异的电化学性能。

表1 样品电阻、方阻、电阻率和电导率测试数据

Table 1 Test data of sample resistance, square resistance, resistivity and conductivity

样品	电阻/ Ω	方阻/ (Ω/\square)	电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	电导率/ (S/cm)
PPy-0.5	3.38	15.52	4.26	0.24
PPy-1	1.02	4.64	1.24	0.81
PPy-2	9.62	43.70	12.06	0.08

2.4 聚吡咯油墨表征

为了研究PPy在丝网印刷中的适用性，将制备的PPy样品配制成油墨，图5(a)左侧为正常和倒立状态下的油墨光学图像。通过丝网印刷工艺可以顺利地将油墨转移至各种基材上，包括Ag、棉布、铜版纸和牛皮纸[图5(a)中间]，印刷树叶的形状和边缘清晰，同时可以实现多图案印刷[图5(a)右侧]，表明其在丝网印刷过程中具有可行性。在倒立实验中，PPy油墨表现出高黏度特点，为了证实这一点，进行油墨流变测试[图5(b)]，发现随着剪切速率的增加，PPy油墨的剪切变薄特性表现出非牛顿流体特性，从而能够在丝网印刷过程中实现连续的油墨挤出。同时，采用低剪切速率(0.1 s^{-1})和高剪切速率(100 s^{-1})下黏度变化实验模拟丝网印刷过程[图5(c)]，观察到剪切速率骤然增大时，油墨黏度明显下降，随后剪切速率恢复至初始水平时，黏度瞬间恢复正常，表现出优异的弹性流变特性，能够有效防止印刷图案结构坍塌，并确保叉指电极的路径畅通。因此，PPy油墨由于连续挤压和快速恢复

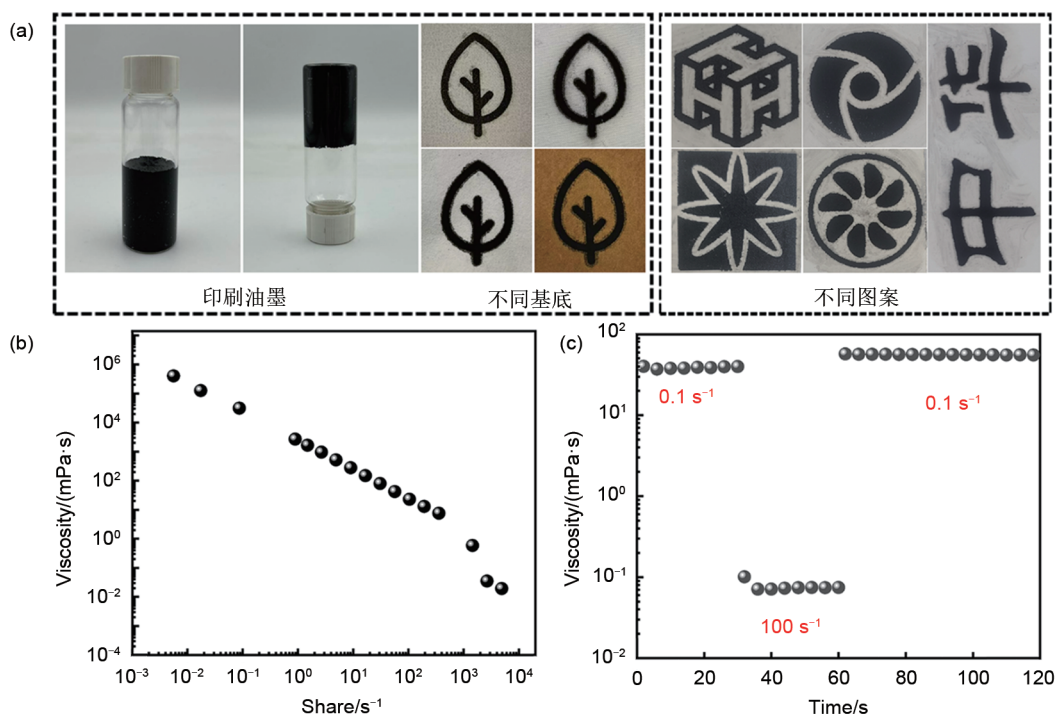


图 5 (a) PPy 油墨在正常和倒立状态下的光学图像以及在不同基材上 (Ag、棉布、铜版纸、牛皮纸) 印刷叶子图案和在纸基材上印刷的不同图案; (b) PPy 油墨在不同剪切速率下的黏度图; (c) PPy 油墨黏度随低剪切速率 (0.1 s^{-1}) 和高剪切速率 (100 s^{-1}) 的变化规律图

Fig. 5 (a) Optical images of PPy ink in normal and inverted states, as well as printed leaf patterns on different substrates (Ag, cloth, coated paper, kraft paper) and different patterns printed on paper substrates, (b) viscosity image of PPy ink at different shear rates, (c) viscosity evolution of PPy inks as a function of low (0.1 s^{-1}) and high (100 s^{-1}) shear rate

的特性在丝网印刷中具有较好的适应性。

2.5 电化学性能表征

2.5.1 电极电化学表征

图 6(a)为 PPy-0.5、PPy-1 和 PPy-2 电极在扫描速度为 30 mV/s 下的 CV 曲线, 3 组样品均表现出标准的类矩形。其中, PPy-1 电极相较于 PPy-0.5 和 PPy-2 电极表现出更大的积分面积, 说明其具有更大的容量。3 组样品在 0.3 A/g 电流密度下的 GCD 曲线[图 6(b)]进一步验证上述结论, GCD 曲线均表现出较高的对称性, 具有较好的电容行为。其中, PPy-1 电极的放电时间最长。由式(1)可知, PPy-1 的 C_m 值 (193.5 F/g) 高于 PPy-0.5 (176.0 F/g) 和 PPy-2 (120.5 F/g), 表现出优异的电容性能, 与 CV 测试和导电性测试结果一致。图 6(c)为 PPy-1 电极在不同扫描速率下 ($5\sim 50 \text{ mV/s}$) 的 CV 曲线, 随着扫描速率逐渐增大, 形状未发生明显变化, 说明其具有较好的电容特性和良好的可逆性。

为进一步研究 PPy-1 电极材料储能机理, 对其进行电化学动力学分析。扫描速率与电流之间的关

系见式(5)、式(6)^[43]。

$$I(v) = av^b \tag{5}$$

$$\text{Lg}I(v) = \text{Lg}a + b\text{Lg}v \tag{6}$$

式中, a 和 b 为可变常数; v 为扫描速率, mV/s ; $I(v)$ 为不同扫描速率下的峰值电流, A 。

一般根据 b 的值可以区分电化学动力学过程, 当 $b=0.5$ 时为扩散控制, 当 $b=1.0$ 时为电容控制。图 6(d)显示了 PPy-1 电极在 $5\sim 50 \text{ mV/s}$ 的扫描速率下的 $\text{Lg} v$ 与 $\text{Lg}I v$ 的曲线。阳极峰和阴极峰的 b 值分别为 0.62 和 0.93 , 介于 $0.5\sim 1$ 之间, 表明其为同时表现出电池和电容特性的材料。此外, 电容和扩散控制贡献率进一步计算通过式(7)和式(8)计算^[44]。

$$I(v) = K_1v + K_2v^{0.5} \tag{7}$$

$$\frac{I(v)}{v^{0.5}} = K_1v^{0.5} + K_2 \tag{8}$$

式中, K_1v 和 $K_2v^{0.5}$ 分别表示电容控制和扩散控制; K_1 和 K_2 是常数, v 是扫描速率 (mV/s), $I(v)$ 为恒定电位下的电流。

如图 6(e)所示, 灰色区域占 CV 曲线 (30 mV/s)

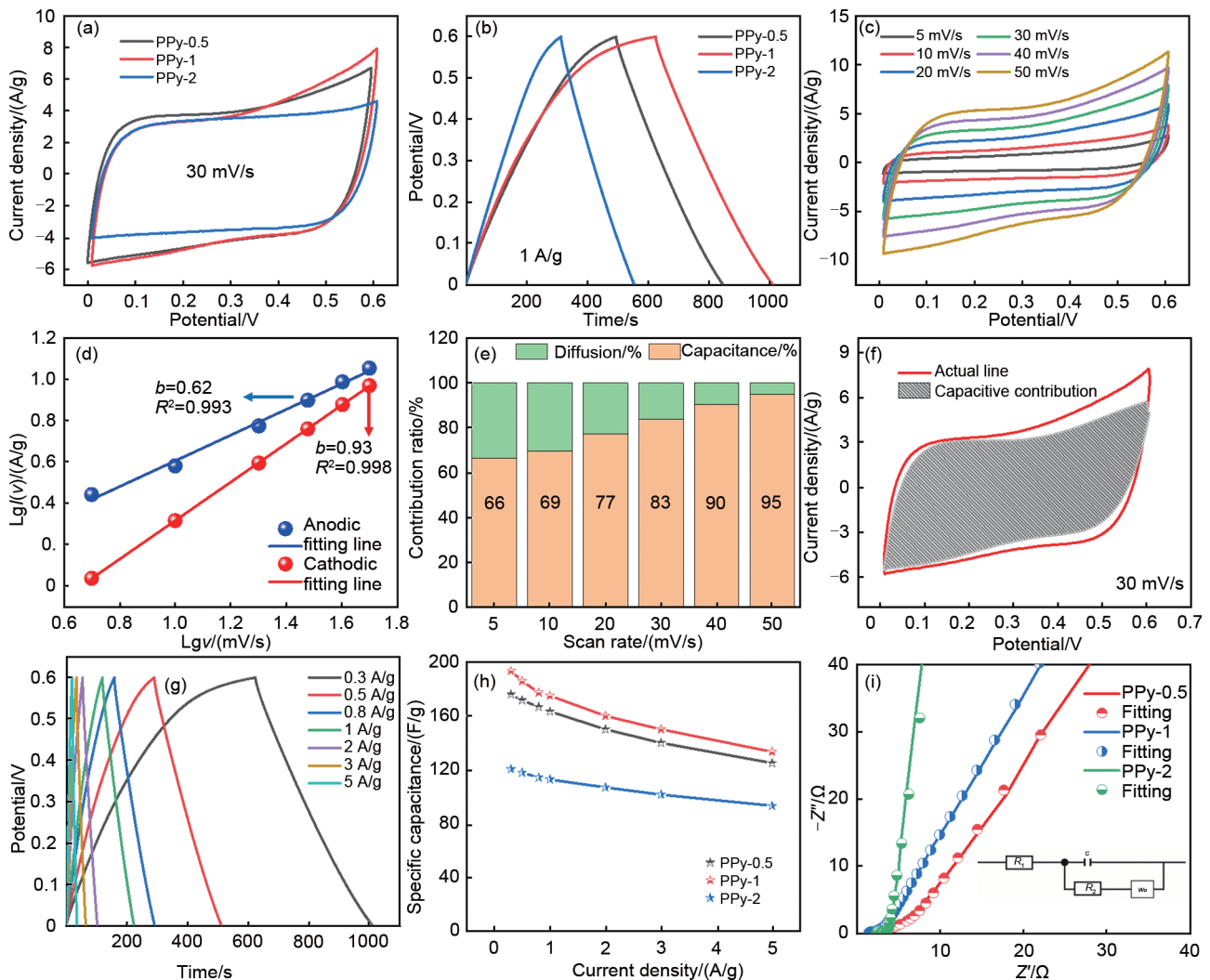


图6 (a) PPy-0.5、PPy-1和PPy-2电极在30 mV/s扫描速率下的CV曲线图；(b) PPy-0.5、PPy-1和PPy-2电极在0.3 A/g电流密度下的GCD曲线图；(c) PPy-1电极在不同扫描速率下的CV曲线图；(d) PPy-1电极的峰电流对数与扫描速率对数的线性关系；(e) 30 mV/s扫描速率下PPy-1的伏安响应；(f) 不同扫描速率下PPy-1的容量贡献；(g) PPy-1电极在不同电流密度下的GCD曲线；(h) PPy-0.5、PPy-1和PPy-2电极在不同电流密度下的倍率图；(i) PPy-0.5、PPy-1和PPy-2电极的阻抗图（插图为相应的等效电路）

Fig. 6 CV curves of PPy-0.5, PPy-1 and PPy-2 electrodes at 30 mV/s, (b) GCD curves of PPy-0.5, PPy-1 and PPy-2 electrodes at 1 A/g, (c) CV curves of PPy-1 electrode at different scan rates, (d) linear relationship between the logarithm of peak current and the logarithm of scan rates for the PPy-1 electrode, (e) voltammetric response for PPy-1 at a scan rate of 30 mV/s, (f) capacity contribution for PPy-1 at different scan rates, (g) GCD curves of PPy-1 electrode at different current density, (h) specific capacitance of Py-0.5, PPy-1 and PPy-2 electrodes at different current density, (i) Nyquist plot of Py-0.5, PPy-1 and PPy-2 electrodes and inset shows the corresponding equivalent circuit

面积的77.0%，代表了PPy-1的扩散控制电容的贡献。PPy-1电极在不同扫描速率下的赝电容控制电流与扩散电流之比如图6(f)所示，当扫描速率增大至50 mV/s时，电容贡献率高达95.0%。同时，赝电容的扩散贡献随着扫描速率的增加而减小，结果表明PPy-1电极主要在H⁺插层引起的快速氧化还原反应的基础上表现出赝电容^[45]。

图6(g)为不同电流密度下的GCD曲线，均表现出类三角形，进一步说明其快速动力学特性。根据式(1)计算PPy电极比电容，结果如图6(h)所示，PPy-1表现出更为优异的比电容特性，即使在5 A/g的高电流密度下仍有133.3 F/g的高比电容，具有良好的倍率性能。图6(i)为3种样品的奈奎斯特曲线，PPy-0.5、PPy-1和PPy-2的 R_s （电极材料的

固有电阻和电解质的离子电阻) 分别为 2.5Ω 、 1.43Ω 和 2.37Ω , R_{ct} (电化学反应中的电荷转移电阻) 分别为 1.4Ω 、 0.57Ω 、 0.72Ω 。其中, PPy-1 相较于 PPy-0.5 和 PPy-2, 具有更小的 R_s 和 R_{ct} , PPy-1 可以提供一个更稳定的电荷转移路径, 表现出更高的导电性, 与前文测试结果一致。

图 7(a) 展示了 PPy-1 在 5 A/g 高电流密度下的循环稳定性。结果表明, 其具有较好的循环稳定性, 经过 5000 次充放电循环后, 比电容保持率高

达 85%, 在实际应用中具有较大潜力。为了进一步分析 PPy-1 电极循环前后的电动力学, 进行了如图 7(b) 所示的 EIS 测试。观察到所有奈奎斯特图在高频区都呈现半圆形, 在低频区则为直线, 根据等效电路, 获得了相应的 R_s 和 R_{ct} 值。循环前后的 R_s 值较低 (分别为 1.43Ω 和 2.37Ω), 表明固有电阻较小。然而, 经过 5000 次循环后, R_{ct} 值从 0.57Ω 增加到 2.6Ω , 主要是充放电过程中赝电容活性位点逐渐失活, 导致电荷转移受阻, 电容下降。

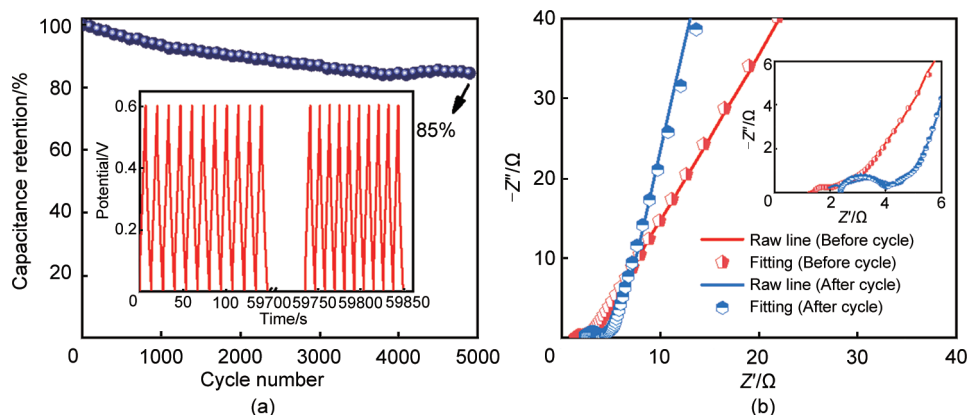


图 7 (a) PPy-1 电极在 5 A/g 电流密度下的循环速率图; (b) PPy 电极循环前后阻抗图 (插图为高频区域图)

Fig. 7 (a) Cycling performance at 5 A/g and inset shows the first and last 10 charge/discharge circulations, (b) Nyquist plots of PPy-1 electrode before and after cycling, inset shows the enlarged Nyquist plots at high frequency Region

2.5.2 超级电容器电化学表征

基于丝网印刷工艺组装对称式柔性普通叉指 (PPy-N SSC) 和齿形叉指 (PPy-T SSC) 超级电容器过程如图 8(a) 所示。为进一步研究器件最佳工作状态, 测试 PPy-N SSC ($0.75 \sim 0.95 \text{ V}$) 和 PPy-T SSC ($0.8 \sim 1.2 \text{ V}$) 在不同电位窗口下的 CV 曲线, 如图 8(b)、(d) 所示, 可以明显看出, PPy-N SSC 和 PPy-T SSC 在 $0.75 \sim 0.9 \text{ V}$ 和 $0.8 \sim 1.1 \text{ V}$ 电位窗口下的 CV 曲线 (30 mV/s) 高度重合, 当电位窗口达到 0.95 V 和 1.2 V 时出现明显偏移且具有极化现象, 因此 PPy-N SSC 和 PPy-T SSC 最佳电位窗口分别可以扩展到 0.9 V 和 1.1 V 。如图 8(c) 和 (e) 所示, PPy-N SSC 和 PPy-T SSC 在 1 mA/cm^2 电流密度下的超级电容器 GCD 曲线证实了这一结果, 曲线分别在 $0.75 \sim 0.9 \text{ V}$ 和 $0.8 \sim 1.1 \text{ V}$ 的电压窗口范围内的充电过程表现出良好的一致性。

基于上述结果, 分别在 $0 \sim 0.9 \text{ V}$ 和 $0 \sim 1.1 \text{ V}$ 的电位窗口内研究了器件性能, 如图 9(a) 和 (b) 所示, 分别对比了 PPy-N SSC 和 PPy-T SSC 在 30 mV/s

和 0.5 mA/cm^2 电流密度下的 CV、GCD 曲线, 可以观察到齿形结构的叉指器件具有更大的电位窗口和更长的放电时间, 表现出更大的容量。SSC 在不同扫描速率下的 CV 曲线 [图 9(c) 和 (e)] 呈现类平行四边形, 在小扫描速率下可以观察到微弱的氧化还原峰, 显示出赝电容特性, 随着扫描速率的逐渐增大, 双电容特性逐渐占主导, 曲线趋于平滑, 具有较低的内阻和良好的双电容。图 7(e) 和 (f) 为 SSC 在不同面积密度下的 GCD 曲线, 曲线呈现类三角特性, 具有较好的可逆性, 且在小电流密度下表现出一定程度的弯曲, 说明其具有赝电容特性, 随着电流密度的增加, 弯曲程度逐渐消失, 转化为双电容特性占主导, 这与 CV 曲线结果一致^[46-47]。根据式 (2) 计算的比电容如图 9(g) 所示, 相较于 PPy-N SSC (88 mF/cm^2), PPy-T SSC 表现出更为优异的面积比电容特性, 在 0.2 mA/cm^2 电流密度下, 比电容高达 204 mF/cm^2 , 当电流密度增大至 1 mA/cm^2 时, 比容量仍有 80 mF/cm^2 。为进一步研究器件电化学反应动力学, 对比了两者 EIS 曲线 [图 9

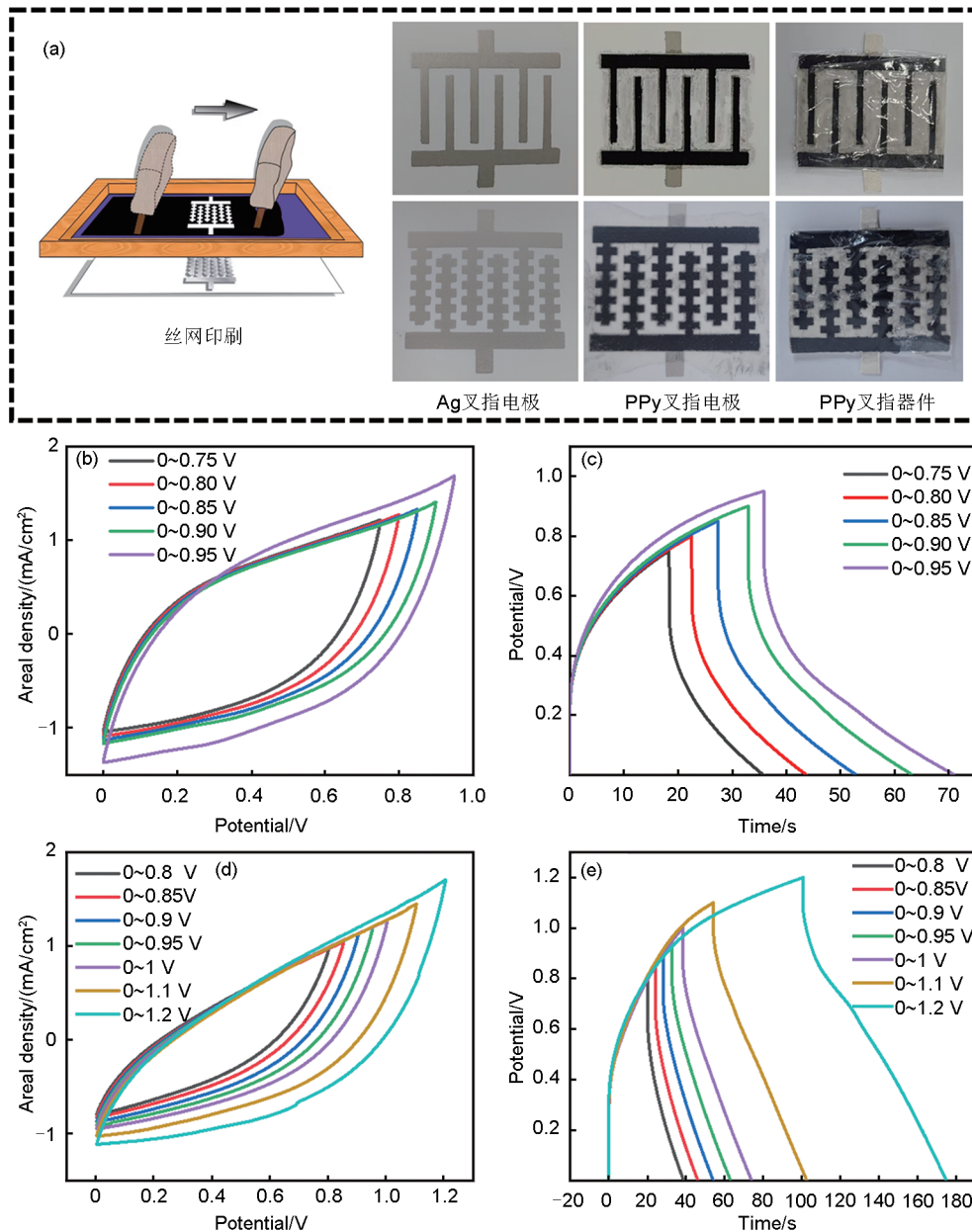


图8 (a) PPy-N SSC和PPy-T SSC示意图; (b) PPy-N SSC在30 mV/s扫描速率下不同电位窗口CV曲线图; (c) PPy-N SSC在1 mA/cm²下不同电位窗口GCD曲线图; (d) PPy-T SSC在30 mV/s扫描速率下不同电位窗口CV曲线图; (e) PPy-T SSC在1 mA/cm²电流密度下不同电位窗口GCD曲线图

Fig. 8 (a) Schematic diagram of the PPy-N and PPy-T SSC, (b) CV curves for PPy-N SSC under different voltage windows at 30 mV/s, (c) GCD curves for PPy-N SSC under different voltage windows at 1 mA/cm², (d) CV curves for PPy-T SSC under different voltage windows at 30 mV/s, (e) GCD curves for PPy-T SSC under different voltage windows at 1 mA/cm²

(h)]. 结果表明, 相较于PPy-N SSC的 R_s (6.6 Ω) 和 R_{ct} (0.6 Ω), PPy-T SSC具有更小的 R_s 和 R_{ct} , 分别为4.6 Ω 和0.56 Ω , 表现出更高的导电性与更高的电荷转移速率。同时, 更为陡峭的低频区直线证明了齿形结构设计有效缩短了离子扩散路径, 降低了离子传输阻力, 因此表现出更为优异的电化学

性能。此外, 柔性齿形叉指SSC在1 mA/cm²的电流密度下经过5000次充放电循环后, 面积比电容保持率仍有91%, 具有优异的循环稳定性[图9(i)]; 同时根据式(3)和式(4)计算SSC器件的面积能量密度和功率密度并绘制拉贡图[图6(i)插入图], PPy-T SSC在0.11 mW/cm²的功率密度下, 最大能量密度

达到 0.0344 mW h/cm^2 , 且在 0.55 mW/cm^2 的高功率下仍保持 $0.01344 \text{ mW h/cm}^2$ 的能量密度。相较于 PPy-N SSC (功率密度为 0.13 mW/cm^2 时, 能量密度为 0.0144 mW h/cm^2), PPy-T SSC 和先前报道的 PPy 基的柔性器件性能相当或者更优, PPyNTs MSC (聚吡咯纳米管微型超级电容器在 0.0639 mW/cm^2 功率密度下, 能量密度为 $0.00535 \text{ mW h/cm}^2$)^[48]; PPy SSC (聚吡咯超级

电容器在 0.0191 mW/cm^2 功率密度下能量密度为 $0.00009 \text{ mW h/cm}^2$)^[49]、Ag-PPy MSC (银-聚吡咯微型超级电容器在 0.02597 mW/cm^2 功率密度下, 能量密度为 $0.00433 \text{ mW h/cm}^2$)^[50]; CNT-GO/PPy SSC (碳纳米管-氧化石墨烯/聚吡咯超级电容器在 0.23 mW/cm^2 功率密度下, 能量密度为 0.0063 mW h/cm^2)^[51]。其在柔性可穿戴储能器件领域展现出巨大的应用前景。

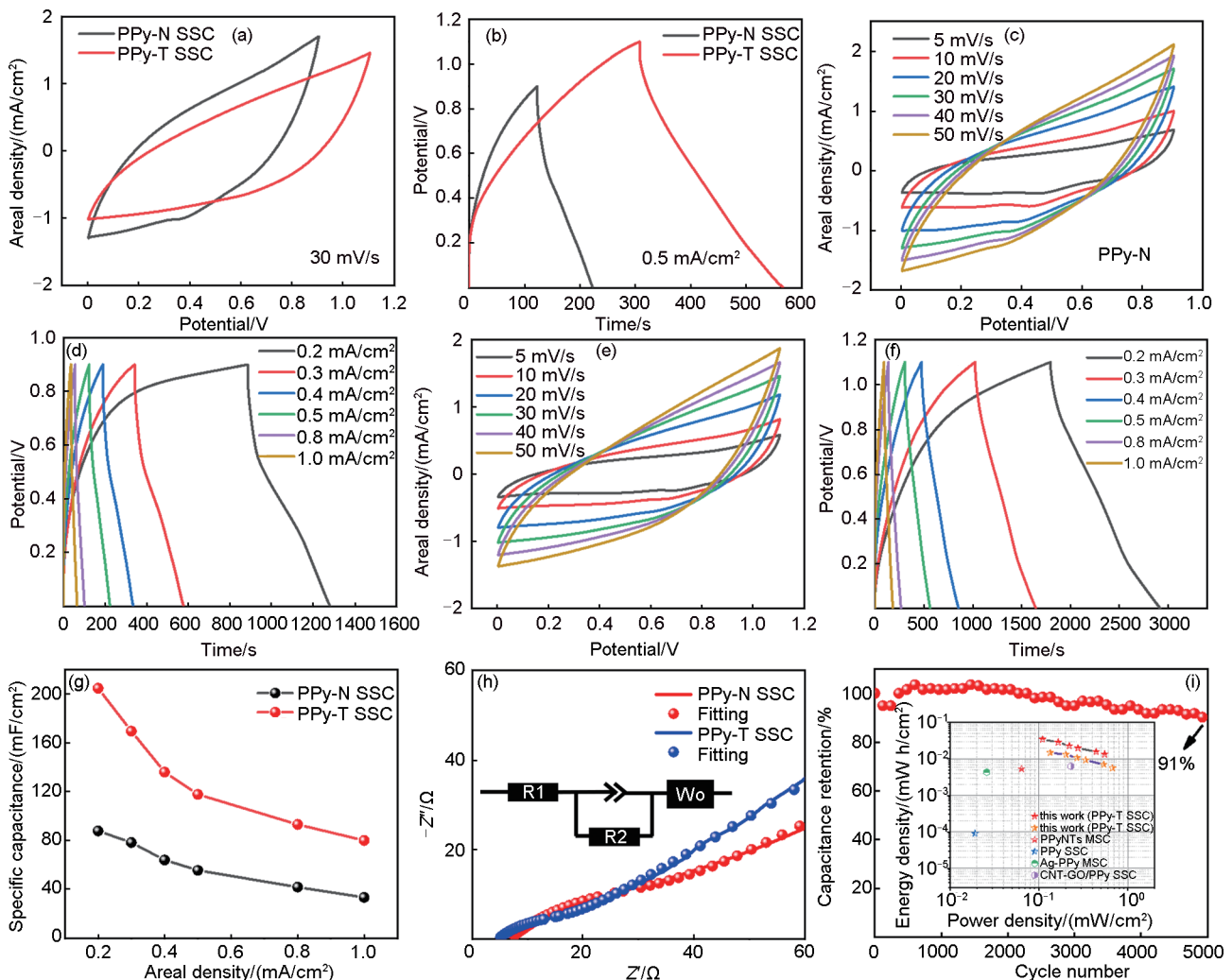


图9 (a) PPy-N SSC和PPy-T SSC在 30 mV/s 扫描速率下的CV曲线图; (b) PPy-N SSC和PPy-T SSC在 0.5 mA/cm^2 电流密度下的GCD曲线图; (c) PPy-N SSC在不同扫描速率下的CV曲线图; (d) PPy-N SSC在不同电流密度下的GCD曲线图; (e) PPy-T SSC在不同扫描速率下的CV曲线图; (f) PPy-T SSC在不同电流密度下的GCD曲线图; (g) SSC在不同电流密度下的比电容图; (h) PPy-N SSC和PPy-T阻抗图(插图为拟合电路图); (i) PPy-T SSC在 1 mA/cm^2 电流密度下循环性能(插图为拉贡图)

Fig. 9 (a) CV curves of PPy-N SSC and PPy-T SSC at 30 mV/s , (b) GCD curves of PPy-N SSC and PPy-T SSC at 0.5 mA/cm^2 , (c) CV curves of PPy-N SSC at different scan rates, (d) GCD curves of PPy-N SSC at different areal densities, (e) CV curves of PPy-T SSC at different scan rates, (f) GCD curves of PPy-T SSC at different areal densities, (g) areal specific capacitance of SSC at different current density, (h) Nyquist plots of PPy-N SSC and PPy-T and the inset shows the fitting circuit diagram, (i) cycling performance of PPy-T SSC at 1 mA/cm^2 , inset shows the Ragone plots

为验证 PPy-T SSC 在穿戴条件下的柔韧性 [图 10(a)], 在 30 mV/s 扫描速率下分别研究了器件在多次弯折 (0 次、3 次、6 次、9 次、12 次) 和不同弯折角度 (0°、45°、60°、90°、180°) 下的 CV

曲线, 如图 10(b)和(c)所示, 可以观察到 CV 曲线几乎完全重合, 表明 PPy SSC 具有优异的柔韧性和机械稳定性, 在可穿戴设备应用中具有较大潜力。

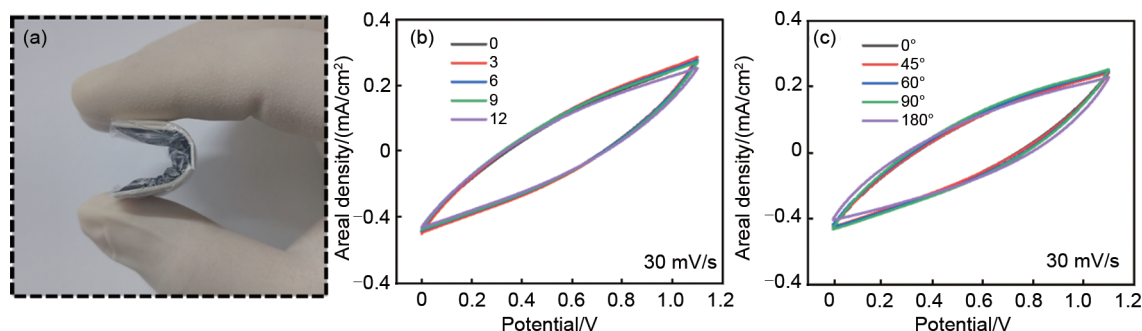


图 10 (a) 弯折 PPy-T SSC; (b) SSC 在不同弯折次数下的 CV 曲线图; (c) SSC 在不同弯折角度下的 CV 曲线图
Fig. 10 (a) bending PPy-T SSC, (b) CV curves of SSC at different bending frequency (h) CV curves of SSC at different bending angles

3 结论

本研究通过调控 Py 和 APS 的摩尔比 (1 : 0.5、1 : 1 和 1 : 2) 制备出具有高性能球形颗粒聚吡咯电极材料。综合对比 PPy-0.5、PPy-1 和 PPy-2 的电化学性能。结果表明, 在 0.3 A/g 的电流密度下, 相较于 PPy-0.5 (176.0 F/g) 和 PPy-2 (120.5 F/g), PPy-1 的比电容高达 193.5 F/g; 经过 5000 次充放电循环后 (5 A/g), 电容保持率仍有 85%, 表现出优异的电容特性和电化学稳定性。同时, 制备具有高印刷适应性的 PPy-1 油墨, 采用丝网印刷工艺组装柔性叉指超级电容器, 该电容器表现出良好的柔韧性能; 对比普通叉指结构 (功率密度为 0.13 mW/cm² 时, 能量密度为 0.0144 mW h/cm²), 齿形结构超级电容器具有更为优异的电化学性能, 当功率密度为 0.11 mW/cm² 时, 能量密度为 0.0344 mWh/cm²; 同时, 在 1 mA/cm² 的电流密度下经过 5000 次充放电循环后, 电容保持率高达 91%, 在柔性可穿戴电子器件储能应用中具有较大的发展潜力。

参考文献

[1] CHOI J, LIM H, OH D K, et al. Comprehending the frontiers of flexible supercapacitors: Materials, fabrication techniques, and performance metrics[J]. *Materials Reports: Energy*, 2026: 100404. DOI:10.1016/j.matre.2026.100404.
[2] MENG L L, WU Z, LIU E, et al. Highly conductive, stretchable ion-

conductive hydrogels for flexible sensors and flexible supercapacitors[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2026, 143(16): e70350. DOI:10.1002/app.70350.
[3] FANG X Z, FALAK U, RASHEED A, et al. Recent advances in fiber-shaped supercapacitors for flexible and wearable energy-storage applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2026, 38(2): 586-606. DOI:10.1021/acs.chemmater.5c02828.
[4] CHOI G, CHANG U, LEE J, et al. Unraveling and regulating superstructure domain dispersion in lithium-rich layered oxide cathodes for high stability and reversibility[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(13): 4634-4645.
[5] CAO J, XIE Y, LI W, et al. Rationally optimized carbon fiber cloth as lithiophilic host for highly stable Li metal anodes[J]. *Materials Today Energy*, 2021, 20: 100663. DOI: 10.1016/j.mtener. 2021. 100663.
[6] MANOJKUMAR K, MUTHURAMALINGAM M, SUNDAMOORTHY A, et al. Revolutionizing energy storage: Self-charging supercapacitors toward self-powered micro and nano systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 524: 168642. DOI:10.1016/j.cej.2025.168642.
[7] LIU S, WEI L, WANG H. Review on reliability of supercapacitors in energy storage applications[J]. *Applied Energy*, 2020, 278: 115436. DOI:10.1016/j.apenergy.2020.115436.
[8] JAVAID A, NAVEED K. Fire-retardant carbon-fibre reinforced multifunctional structural supercapacitors for energy storage applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 524: 169399. DOI:10.1016/j.cej.2025.169399.
[9] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845-854. DOI: 10.1038/nmat 2297.
[10] FENG L L, MI G F, SHI X L, et al. Tough interfacial adhesion enabled extremely durable flexible supercapacitors[J]. *ACS*

- Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(46): 53951-53964.
- [11] BEIDAGHI M, GOGOTSI Y. Capacitive energy storage in micro-scale devices: Recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(3): 867-884.
- [12] 陈娟, 范利丹, 胡潇依, 等. 固态柔性超级电容器构筑及其材料的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(10): 4623-4631. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2018-2473.
- CHEN J, FAN L D, HU X Y, et al. Research progress of construction and materials of solid-state flexible supercapacitors [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(10): 4623-4631. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2018-2473.
- [13] LIN J, ZHANG C G, YAN Z, et al. 3-dimensional graphene carbon nanotube carpet-based microsupercapacitors with high electrochemical performance[J]. Nano Letters, 2013, 13(1): 72-78. DOI:10.1021/nl3034976.
- [14] PECH D, BRUNET M, DUROU H, et al. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(9): 651-654. DOI: 10.1038/nnano.2010.162.
- [15] QI D P, LIU Y, LIU Z Y, et al. Design of architectures and materials in in-plane micro-supercapacitors: Current status and future challenges[J]. Advanced Materials, 2017, 29(5): 1602802. DOI:10.1002/adma.201602802.
- [16] LIU K, DUAN T Y, ZHANG F R, et al. Flexible electrode materials for emerging electronics: Materials, fabrication and applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(32): 20606-20637. DOI:10.1039/d4ta01960a.
- [17] LI J Y, SONG X, ZHANG W M, et al. Microporous carbon nanofibers derived from poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) for high-performance supercapacitors[J]. Chemistry-A European Journal, 2020, 26(15): 3326-3334. DOI:10.1002/chem. 201904563.
- [18] LIU L L, NIU Z Q, CHEN J. Design and integration of flexible planar micro-supercapacitors[J]. Nano Research, 2017, 10(5): 1524-1544. DOI:10.1007/s12274-017-1448-z.
- [19] 贾志军, 王俊, 王毅. 超级电容器电极材料的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(4): 322-338. DOI: 10.3969/j. issn. 2095-4239.2014.04.006.
- JIA Z J, WANG J, WANG Y. Research progress of the electrode materials for electrochemical capacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3(4): 322-338. DOI: 10.3969/j. issn.2095-4239.2014.04.006.
- [20] SAHOO S, KUMAR R, JOANNI E, et al. Advances in pseudocapacitive and battery-like electrode materials for high performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(25): 13190-13240.
- [21] 刘宏辉, 李冬辉, 钱其峰, 等. 氮化钒基电极材料的制备及其在超级电容器中的应用进展[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(8): 3110-3121.
- LIU H H, LI D H, QIAN Q F, et al. Preparation of vanadium nitride-based electrode materials and their application progress in supercapacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(8): 3110-3121.
- [22] ETMAN A E, IBRAHIM A M, DARWISH F A M, et al. A 10 years-developmental study on conducting polymers composites for supercapacitors electrodes: A review for extensive data interpretation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 122: 27-45. DOI:10.1016/j.jiec.2023.03.008.
- [23] ZHAO J H, WU J P, LI B, et al. Facile synthesis of polypyrrole nanowires for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2016, 26(3): 237-242. DOI:10.1016/j.pnsc.2016.05.015.
- [24] BHARDWAJ P, SINGH S, KHARANGARH P R, et al. Surfactant decorated polypyrrole-carbon materials composites electrodes for supercapacitor[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 108: 107989. DOI:10.1016/j.diamond.2020.107989.
- [25] SOLLAMI DELEKTA S, ADOLFSSON K H, BENYAHIA ERDAL N, et al. Fully inkjet printed ultrathin microsupercapacitors based on graphene electrodes and a nano-graphene oxide electrolyte[J]. Nanoscale, 2019, 11(21): 10172-10177. DOI:10.1039/c9nr01427f.
- [26] ZHAO X H, LIU B C, PAN P, et al. Fabrication of reduced graphene oxide/manganese oxide ink for 3D-printing technology on the application of high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(13): 8102-8114. DOI: 10.1007/s10853-020-05761-6.
- [27] CHOI K H, YOO J, LEE C K, et al. All-inkjet-printed, solid-state flexible supercapacitors on paper[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(9): 2812-2821.
- [28] RAMACHANDRAN T, RAJI R K, HUSSAIN I. Emerging trends in screen-printed supercapacitors for energy storage and power devices[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2025, 9(22): 6116-6149.
- [29] TU Q, LI X R, XIONG Z Y, et al. Screen-printed advanced all-solid-state symmetric supercapacitor using activated carbon on flexible nickel foam[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 53: 105211. DOI:10.1016/j.est.2022.105211.
- [30] 涂倩, 王婧璐, 郑茵茵, 等. 棒状 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 电极材料的制备及印刷超级电容器[J]. 精细化工, 2024, 41(5): 1084-1091, 1160.
- TU Q, WANG J L, ZHENG Y Y, et al. Fabrication of rod-like $V_3O_7 \cdot H_2O$ electrode material and printed supercapacitor[J]. Fine Chemicals, 2024, 41(5): 1084-1091, 1160.
- [31] 郝璐, 于德梅. 聚吡咯纳米材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6): 170-177, 181. DOI: 10.16865/j. cnki. 1000-7555.2022.0127.
- HAO L, YU D M. Progress in polypyrrole nanomaterials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 170-177, 181. DOI:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0127.
- [32] SEH Z W, WANG H T, HSU P C, et al. Facile synthesis of Li_2S - polypyrrole composite structures for high-performance Li_2S cathodes[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(2): 672-676.
- [33] GAO H W, WANG X H, WANG G H, et al. An urchin-like $MgCo_2O_4@PPy$ core-shell composite grown on Ni foam for a high-performance all-solid-state asymmetric supercapacitor[J]. Nanoscale, 2018, 10(21): 10190-10202.
- [34] GEETANJALI, DHILLON S K, KUNDU P P. Development of

- polypyrrole nanotube coated with chitosan and nickel oxide as a biocompatible anode to enhance the power generation in microbial fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 539: 231595. DOI:10.1016/j.jpowsour.2022.231595.
- [35] LI M, ZHANG X Y. Heat storage and conductive properties of the polypyrrole aerogel-based new shape-stabilized phase change composite[J]. *Solar Energy*, 2023, 252: 380-390. DOI: 10.1016/j.solener.2023.02.011.
- [36] LI T Y, HE P, DONG Y N, et al. Polyoxometalate-based metal-organic framework/polypyrrole composites toward enhanced supercapacitor performance[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, 2021(21): 2063-2069. DOI: 10.1002/ejic.202100202.
- [37] ZHANG A Q, WANG L Z, ZHANG L S, et al. Preparation and electrochemical capacitance of poly(pyrrole-co-aniline) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(3): 1881-1885. DOI:10.1002/app.31345.
- [38] MAO H, DONG Y L, QIAN X R, et al. Enhancement of bonding strength of polypyrrole/cellulose fiber (PPy/CF) hybrid through lignosulfonate doping[J]. *Cellulose*, 2017, 24(5): 2255-2263. DOI: 10.1007/s10570-017-1242-9.
- [39] JOO J, LEE J K, LEE S Y, et al. Physical characterization of electrochemically and chemically synthesized polypyrroles[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(14): 5131-5136. DOI: 10.1021/ma991418o.
- [40] OSAGAWARA M, FUNAHASHI K, DEMURA T, et al. Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole by stretching[J]. *Synthetic Metals*, 1986, 14(1/2): 61-69. DOI: 10.1016/0379-6779(86)90127-X.
- [41] ZHANG D C, ZHANG X, CHEN Y, et al. Enhanced capacitance and rate capability of graphene/polypyrrole composite as electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(14): 5990-5996. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.090.
- [42] JIAO X, ZHANG C G, YUAN Z H. Facile and large-area preparation of polypyrrole film for low-haze transparent supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(48): 41299-41311.
- [43] TU Q, ZHANG Q, SUN X Y, et al. Construction of three-dimensional nickel-vanadium hydrotalcite with ball-flower architecture for screen-printed asymmetric supercapacitor[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 615: 156347. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156347.
- [44] WANG J C, LIU Z W, ZHAO Y H. Alcohol hydroxides regulate the growth of Ni-Co layered double hydroxides on carbon fiber cloth as supercapacitor electrode materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 403: 139645. DOI:10.1016/j.electacta.2021.139645.
- [45] ZHANG Q, LI Y M, ZHU J H, et al. Ultra-low temperature flexible supercapacitor based on hierarchically structured pristine polypyrrole membranes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129712. DOI:10.1016/j.cej.2021.129712.
- [46] LIU J H, AN J W, MA Y X, et al. Synthesis of a graphene-polypyrrole nanotube composite and its application in supercapacitor electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(6): A828-A833. DOI:10.1149/2.093206jes.
- [47] MAO L, CHAN H S O, WU J S. Cetyltrimethylammonium bromide intercalated graphene/polypyrrole nanowire composites for high performance supercapacitor electrode[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(28): 10610-10617.
- [48] MA S, LI W Y, CAO J Q, et al. Flexible planar microsupercapacitors based on polypyrrole nanotubes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(9): 8857-8865.
- [49] LU J W, ZHANG L S, XING C Y, et al. Polypyrrole and cotton fabric-based flexible micro-supercapacitors[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(34): e52801. DOI: 10.1002/app.52801.
- [50] LIU L, LU Q, YANG S L, et al. All-printed solid-state microsupercapacitors derived from self-template synthesis of Ag@PPy nanocomposites[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(1): 1700206. DOI:10.1002/admt.201700206.
- [51] ZHOU H H, ZHAI H J. A highly flexible solid-state supercapacitor based on the carbon nanotube doped graphene oxide/polypyrrole composites with superior electrochemical performances[J]. *Organic Electronics*, 2016, 37: 197-206. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.06.036.