

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20201014.001

非晶态硼化钴合金-还原石墨烯/棉织物
柔性电极复合材料的制备与性能



王薇*, 李涛, 陶璐璐, 王梦
(常熟理工学院 纺织服装与设计学院, 苏州 215500)

摘要: 本文采用浸渍-干燥法和化学还原法在常温常压条件下制备了非晶态硼化钴合金-还原石墨烯 (CoB-RGO)/棉织物柔性复合电极。研究了不同 Co^{2+} 浓度对 CoB-RGO/棉织物复合电极结构形貌及电化学性能的影响。结果表明, Co^{2+} 浓度为 0.14 mol/L 时非晶态 CoB 呈相互交错开放型 3D 片状结构。与非晶态 CoB/织物和 RGO/织物复合电极相比, 非晶态 CoB-RGO/棉织物复合电极表现出更为理想的电化学性能。当电流密度为 0.25 mA/cm², 非晶态 CoB-RGO/棉织物复合电极的比电容为 218.8 F/g。此外, 非晶态 CoB-RGO/棉织物复合电极的电化学性能受折叠次数和折叠角度的影响较小, 表明其具有良好的柔韧性。

关键词: 非晶态; CoB; 还原石墨烯 (RGO); 柔性复合电极; 棉织物

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)07-2265-09

Preparation and properties of amorphous cobalt boride alloy-reduced graphene/
cotton fabric flexible electrode composite

WANG Wei*, LI Tao, TAO Lulu, WANG Meng
(College of Textile & Garment Engineering, Changshu Institute of Technology, Suzhou 215500, China)

Abstract: Amorphous cobalt boride alloy-reduced graphene (CoB-RGO)/cotton fabric flexible composite electrodes were prepared by impregnation-drying method and chemical reduction method at room temperature and atmospheric pressure. The effects of Co^{2+} concentrations on the structural morphology and electrochemical properties of CoB-RGO/cotton fabric flexible composite electrodes were studied. The results show that amorphous CoB presents an open 3D sheet structure interlaced with each other when the concentration of Co^{2+} is 0.14 mol/L. Compared with amorphous CoB/fabric and RGO/fabric composite electrodes, amorphous CoB-RGO/fabric composite electrodes show the better electrochemical properties. With the current density of 0.25 mA/cm², the specific capacitance of amorphous CoB-RGO/cotton fabric composite electrodes is up to 218.8 F/g. There is no obvious effect of folding times and folding angles on the electrochemical performance of CoB-RGO/cotton fabric composite electrodes, which indicates their good flexibility.

Keywords: amorphous; CoB; reduced graphene (RGO); flexible composite electrode; cotton fabric

柔性电极是柔性超级电容的核心组成部分, 研究电化学性能优异的柔性电极对柔性超级电容性能的提高具有重要意义。研究人员已经先后研制出基于金属薄片、金属线、纸、聚合物薄膜/纤维等基底的柔性储能体系^[1,2-4]。在这一系列基底材料中, 纺织物具有多孔结构、优异的机械性能,

能实现多种静态和动态形变, 易集成到服装、家具用品等终端产品, 被学术界和产业界认为是理想的柔性电极集成平台^[5-8]。但织物基柔性电极电阻较大, 相应的超级电容器发生电化学反应时电荷传递电阻偏大, 能量密度偏低。

碳材料 (如石墨烯、碳纳米管等) 作为超级电

收稿日期: 2020-08-06; 录用日期: 2020-10-10; 网络首发时间: 2020-10-14 17:22:01
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201014.001>
基金项目: 江苏省重点创新训练项目 (20201033016Z); 江苏省基础计划项目 (BK20181038)
通信作者: 王薇, 博士, 讲师, 研究方向为柔性超级电容 E-mail: wwang8860@cslg.edu.cn

引用格式: 王薇, 李涛, 陶璐璐, 等. 非晶态硼化钴合金-还原石墨烯/棉织物柔性电极复合材料的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2265-2273.
WANG Wei, LI Tao, TAO Lulu, et al. Preparation and properties of amorphous cobalt boride alloy-reduced graphene/ cotton fabric flexible electrode composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2265-2273(in Chinese).

容材料具有无法比拟的优势。作为电良导体,碳材料可以赋予织物导电性。此外,碳材料还是优异的双电层电容材料,具有比表面积大、反应活性位点多等优点,能够赋予织物一定的储能能力,但其储存电荷能力有限^[5,9-10],需要进一步提高其储能能力,有效的方法是将其与赝电容材料进行有效结合。目前,研究较为深入的一大类高性能赝电容材料是金属化合物,包括金属氧(硫、氮、磷、硒)化物和金属氢氧化物等^[11-14]。这些金属化合物均为晶体结构,制备条件较为苛刻(如高温、反应时间长或有毒溶剂),不可避免的对织物机械性能造成不可逆损伤。非晶态金属硼化物材料是一种新型的超级电容电极材料,结构无序性利于提供更多的活性位点和离子扩散通道,可以充分承受充放电循环过程的结构弛豫,克服晶体材料较差的循环稳定性问题,综合电化学性能优于晶体材料^[15-20]。相比纳米晶的合成方法,非晶体材料的合成条件温和(常温常压、10 min),简单易行,为兼具高力学性能和电化学性能的柔性电极的研究提供了新思路。Qin等^[21]在常温下制备出非晶态Ni-B电极材料,其比电容为137.9 mA·h/g。Meng等^[22]采用化学还原法制备出非晶态Co-Fe-B,Chen等^[23]制备出非晶态Ni-Co-B,这些研究结果均证实非晶态硼化材料的多孔结构及表面缺陷利于加强反应动力,提高电化学性能。

本文采用非晶态CoB和还原石墨烯(RGO)在织物表面构筑3D多孔片状结构,以提高CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的储能性能。采用循环伏安法及恒电流充放电等方法测定CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的电化学性能,通过SEM、TEM、HR-TEM等测试手段研究CoB-RGO/棉织物复合电极的微观形貌;采用XRD、XPS等表征技术测定CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的晶态结构、官能团及价态;并结合动力学进一步分析CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硼氢化钠(NaBH_4)、NaOH、 Na_2SO_4 ,国药集团化学试剂有限公司;氧化石墨烯(GO),北京博宇高新新材料技术有限公司。

1.2 还原石墨烯(RGO)/棉织物复合电极的制备

RGO/棉织物柔性复合电极采用“浸渍-干燥”

和化学还原法相结合的方法制备^[24]。首先,棉织物需置于1 mol/L NaOH溶液中,在100℃条件下预处理1 h,以去除表面污染物,并采用去离子水水洗3次,置于120℃烘箱(DHG-9096A,上海精宏实验设备有限公司)中烘干待用。同时,称取0.1 g GO加入50 mL去离子水中,超声(DS-3510DT,上海生析超声有限公司)30 min配置成浓度为2 g/L GO悬浮液。然后,将预处理后的棉织物放入2 g/L GO悬浮液中浸渍30 min后,置于60℃真空烘箱中干燥1 h。为增加棉织物上GO负载量,实验中重复上述“浸渍-烘干”过程10次。最后,将GO/棉织物复合材料浸入到浓度为0.6 mol/L NaBH_4 溶液中,室温条件下还原6 h后取出,去离子水水洗3次,于100℃烘箱中烘干,获取RGO/棉织物柔性复合电极。

1.3 非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的制备

配置A溶液:分别称取一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入蒸馏水中搅拌30 min,以配置成 Co^{2+} 浓度分别为0.186 mol/L、0.140 mol/L、0.093 mol/L的水溶液;配置B溶液:将5 mmol NaOH加入到25 mL蒸馏水中,充分搅拌使之完全溶解后,缓慢加入25 mmol NaBH_4 ,添加完毕后,继续搅拌15 min。将准备好的3块1 cm×2 cm的RGO/棉织物柔性复合电极分别放入到A溶液中浸渍15 min,然后将B溶液逐滴滴加到A溶液中,待B溶液滴加完毕后继续反应10 min,蒸馏水清洗3次,无水乙醇清洗3次,并于70℃鼓风烘箱中烘干。

1.4 测试与表征

采用日本日立高新技术公司Hitachi S-4800型场发射SEM、日本JEOL公司高分辨率JEM-2100F型TEM、美国布鲁克科技公司D8 ADVANCE X型XRD及Thermo Scientific公司ESCALAB 250Xi型XPS等对非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的微观形貌和构进行表征。采用上海辰化仪器有限公司CH660E电化学工作站以三电极系统测定复合电极材料的电化学性能,包括循环伏安测试、恒电流充放电测试、阻抗测试和循环寿命测试,电解液为1 mol/L Na_2SO_4 ,织物电极为工作极,Pt为对电极,Ag/AgCl为参比电极。

2 结果与讨论

2.1 非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的微观结构及形貌

图1为棉织物、RGO/棉织物柔性复合电极和

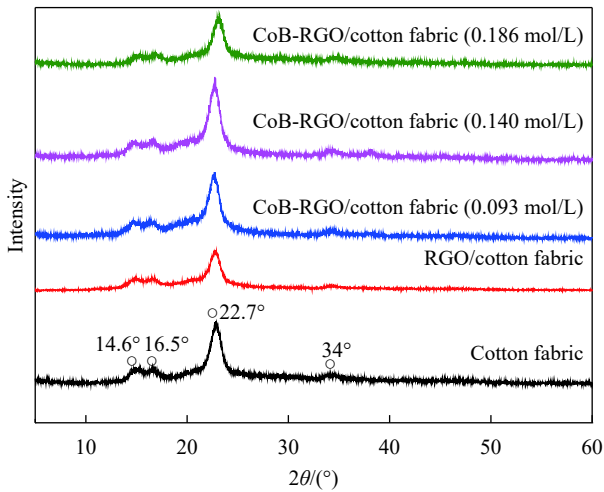


图1 棉织物、还原石墨烯 (RGO)/棉织物柔性复合电极和不同浓度 Co^{2+} 的非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of cotton fabric, reduced graphene (RGO)/cotton fabric flexible composite electrode and CoB-RGO/cotton fabric flexible composite electrodes with different Co^{2+} concentration

非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的 XRD 图谱。可知，棉织物出现的 14.6°、16.5°、22.7°和 34°处衍射峰为棉织物纤维素 I 的典型特征峰。RGO/

棉织物柔性复合电极和非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极表面并没有出现新的衍射峰，与棉织物的衍射峰一致，这是由于 CoB 和 RGO 的负载量相较于棉织物基材较少，其对应的衍射峰并未检测到。CoB 材料的形成机制如下：

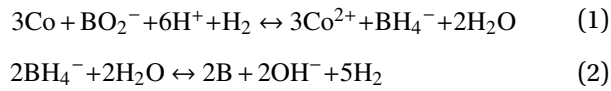


图 2 为不同 Co^{2+} 浓度的非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的 SEM 图像。可以看出，织物纤维结构完整，未出现明显损伤。反应前驱体 Co^{2+} 浓度对非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的微观形貌形成具有重要作用，且进一步影响 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的电化学性能。由图 2(a)~图 2(c) 可以看到，当 Co^{2+} 浓度为 0.093 mol/L 时，CoB-RGO/棉织物柔性复合电极表面呈鱼鳞状结构，并伴有少量片状结构。 Co^{2+} 浓度为 0.14 mol/L 时，CoB-RGO/棉织物柔性复合电极表面呈相互交错的开放型 3D 片状结构，纳米片之间存在大量孔结构，这种结构不仅有利于电极材料表面积

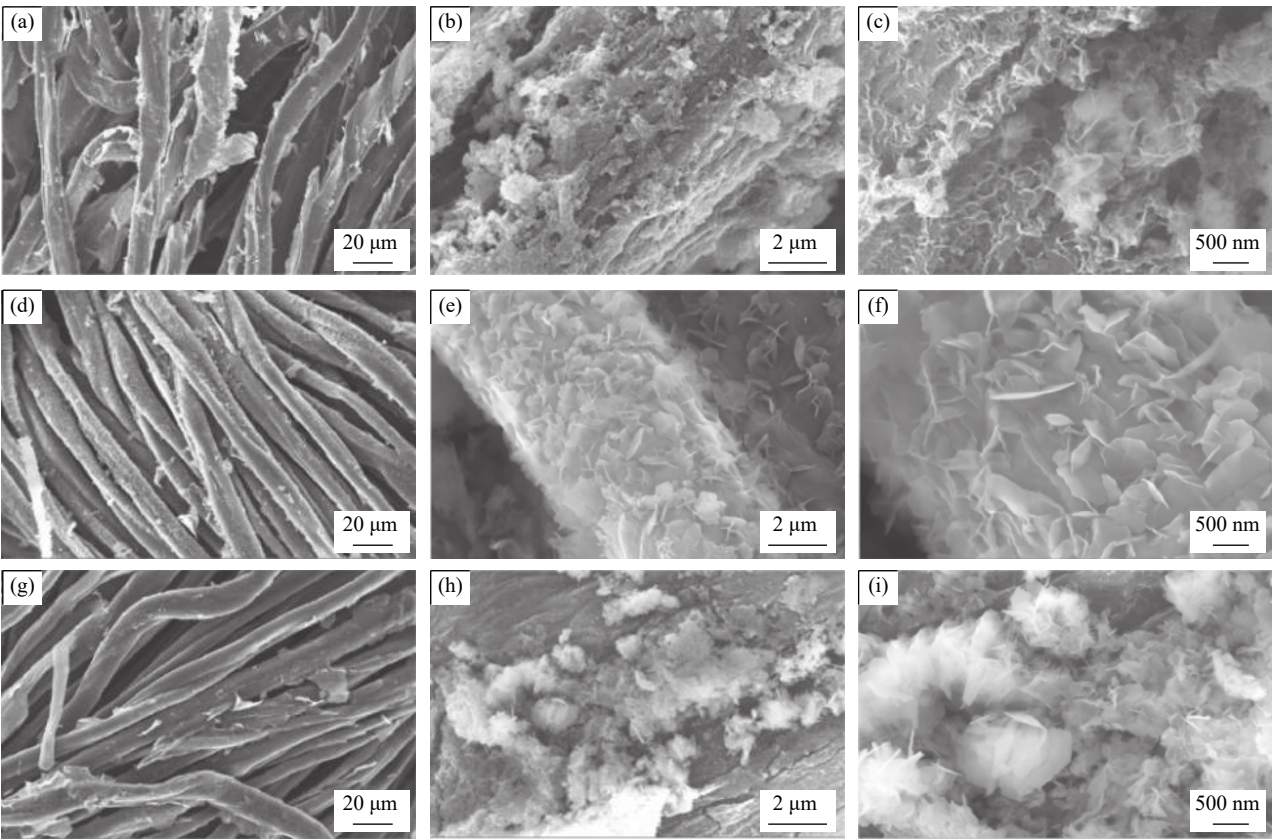


图2 不同 Co^{2+} 浓度的非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的 SEM 图像: (a)~(c) 0.093 mol/L; (d)~(f) 0.14 mol/L; (g)~(i) 0.186 mol/L

Fig.2 SEM images of amorphous CoB-RGO/cotton fabric flexible composite electrodes with different Co^{2+} concentration: (a)~(c) 0.093 mol/L; (d)~(f) 0.14 mol/L; (g)~(i) 0.186 mol/L

同时为电解质离子在电极材料内部的扩散提供传输通道，有利于电化学性能的提高。继续增加 Co^{2+} 浓度为 0.186 mol/L 时，CoB-RGO/棉织物柔性复合电极表面片状结构聚集较为严重。因此，CoB的引入对CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的表面形貌形成具有重要作用，同时还可以通过调节 Co^{2+} 的浓度来调控CoB的微观形貌。

图3为非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的EDS图谱、TEM图像和SAED衍射图像。由图3(a)可知，非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极中存在C、O、Co和B四种元素。C元素和O元素源自织物和石墨烯材料。Co和B两种元素源自CoB材料。在TEM测试前，采用超声波对非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极超声处理1 h，使织物表面活性物质脱落。从图3(b)可以清晰看出，RGO和CoB都是以纳米片形式存在。由图3(d)可知，未检测到明显的晶格结构。由图3(e)可知，检测到弥散环。这些测试结果共同证实CoB是以非晶态形式存在^[24]。

图4为非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的XPS图谱。由图4(a)可以看出，CoB-RGO/棉织物柔性复合电极中含有Co、O、C和B元素，与EDS测试结果一致。在 284.55 eV 处的 C1s 峰为其他元素峰位置的参照标准。由图4(b)可知，在 796.74 eV 和 781.2 eV 处两个明显的峰分别对应于 $\text{Co2p}_{1/2}$ 和 $\text{Co2p}_{3/2}$ 的电子结合能。在 786 eV 和 803.45 eV 处的两个峰为Co2p的伴随峰，说明Co以元素单质和氧化态形式存在^[17]。

由图4(c)可知，在 192.17 eV 处的峰对应 B1s 的电子结合能位置，说明B以氧化态形式存在。由图4(d)可知， C1s 峰主要由C—C强峰(碳碳单键， 285.6 eV)和其他三个较弱的C—O峰(环氧基， 286.5 eV)、C=O峰(羰基， 288.3 eV)和O—C=O峰(羧基， 289.2 eV)组成。

2.2 非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的电化学性能

图5为RGO/棉织物、非晶态CoB/棉织物和非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的循环伏

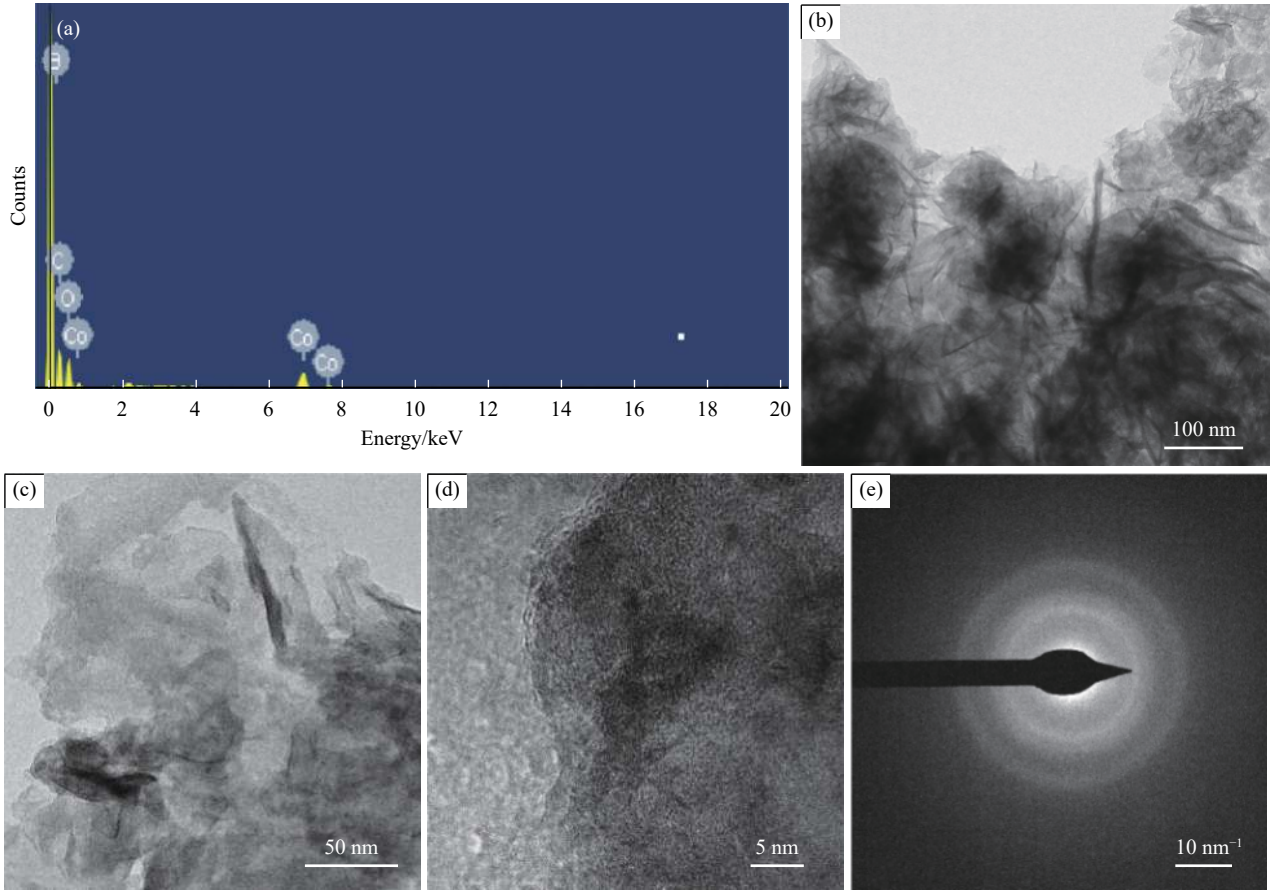


图3 非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的EDS图谱(a)、TEM图像((b)-(d))和SAED衍射图像(e)

Fig. 3 EDS spectra (a), TEM images ((b)-(d)) and SAED diffraction image (e) of amorphous CoB-RGO/cotton fabric flexible composite electrodes

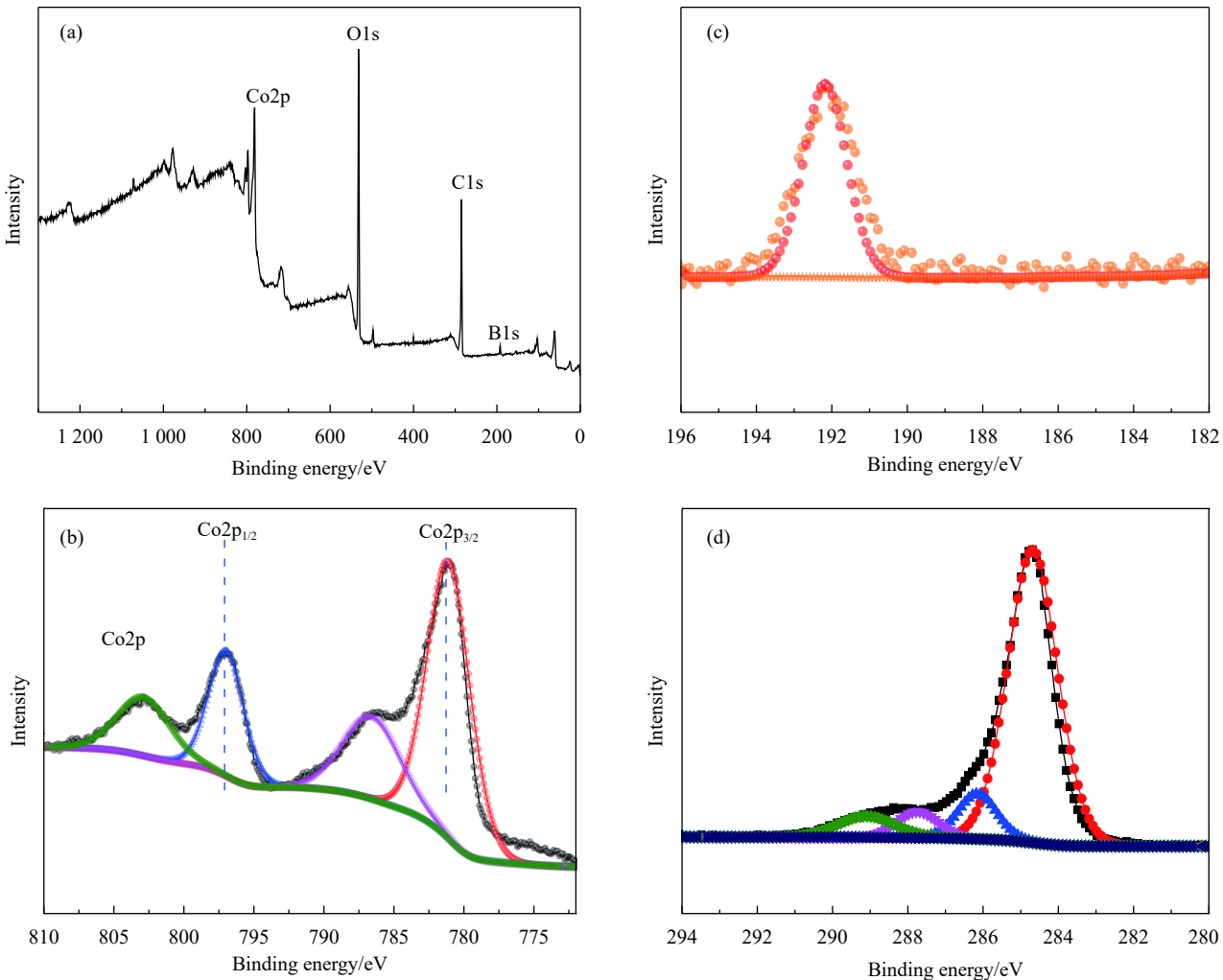


图 4 非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的 XPS 图谱: (a) 全谱; (b) Co2p; (c) B1s; (d) C1s

Fig. 4 XPS spectra of amorphous CoB-RGO/cotton fabric flexible composite electrodes: (a) Full spectrum; (b) Co2p; (c) B1s; (d) C1s

安(CV)曲线和恒电流充放电(GCD)曲线。从图5(a)可知,非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的CV曲线闭合面积远大于RGO/棉织物柔性复合电极和非晶态CoB/棉织物柔性复合电极。从图5(b)可知,同一电流密度下,非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的充放电时间最长。RGO/棉织物复合电极的储能机制源于RGO的双电层机制,储能较低;而CoB/棉织物柔性复合电极的储能机制源于CoB的赝电容储能机制,虽然相较于RGO的储能性能好,但也受到织物的绝缘性限制。因此,赝电容材料非晶态CoB和双电层材料RGO的协同作用大大提高了CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的电化学性能。

图6为不同Co²⁺浓度的非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的CV曲线和GCD曲线。由图6(a)可知,Co²⁺浓度为0.14 mol/L时,非晶态CoB-RGO/

棉织物柔性复合电极的CV曲线闭合圈的面积最大;由图6(b)可知,在同一电流密度下,Co²⁺浓度为0.14 mol/L时,非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的充放电时间最长。说明Co²⁺浓度为0.14 mol/L时的非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的电化学性能最佳。原因可能是由于片状结构的非晶态CoB材料增大了电极与电解液的接触面积,有利于电解质离子的扩散和电子的传输,有利于电化学性能提高。Co²⁺浓度为0.093 mol/L和0.186 mol/L的非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极表面的CoB材料呈聚集状,影响了电解质离子的传输和电化学性能的提高,与SEM图像分析结果一致。

图7为Co²⁺浓度为0.14mol/L的非晶态CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的CV曲线和GCD曲线。由图7(a)可知,扫描速率从20 mV/s增大到100 mV/s

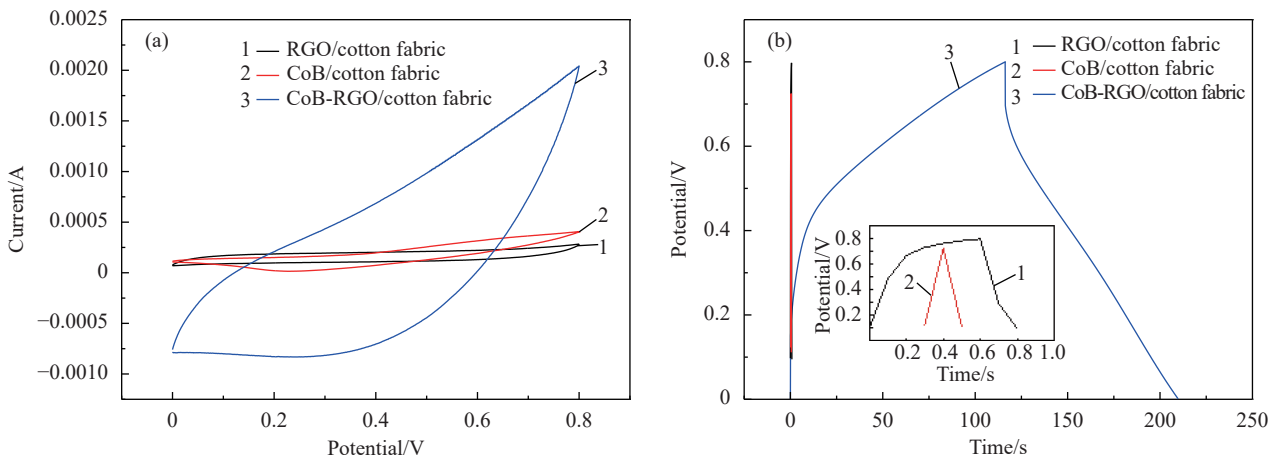


图5 RGO/棉织物、非晶态 CoB/棉织物和非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的循环伏安 (CV) 曲线 (a) 和恒电流充放电 (GCD) 曲线 (b)

Fig. 5 Cyclic voltammetry (CV) curves (a) and galvanostatic charge-discharge (GCD) curves (b) of RGO/cotton fabric, amorphous CoB/cotton fabric and amorphous CoB-RGO/cotton fabric flexible composite electrodes

时，所有非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的 CV 曲线闭合圈均呈近似矩形形状，表现出较为理想的电化学性能。随着扫描速率的增加，CV

曲线的闭合圈面积逐渐增大，说明非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极具有良好的储能性能。由图 7(b) 可知，电流密度分别为 0.25 mA/cm²、

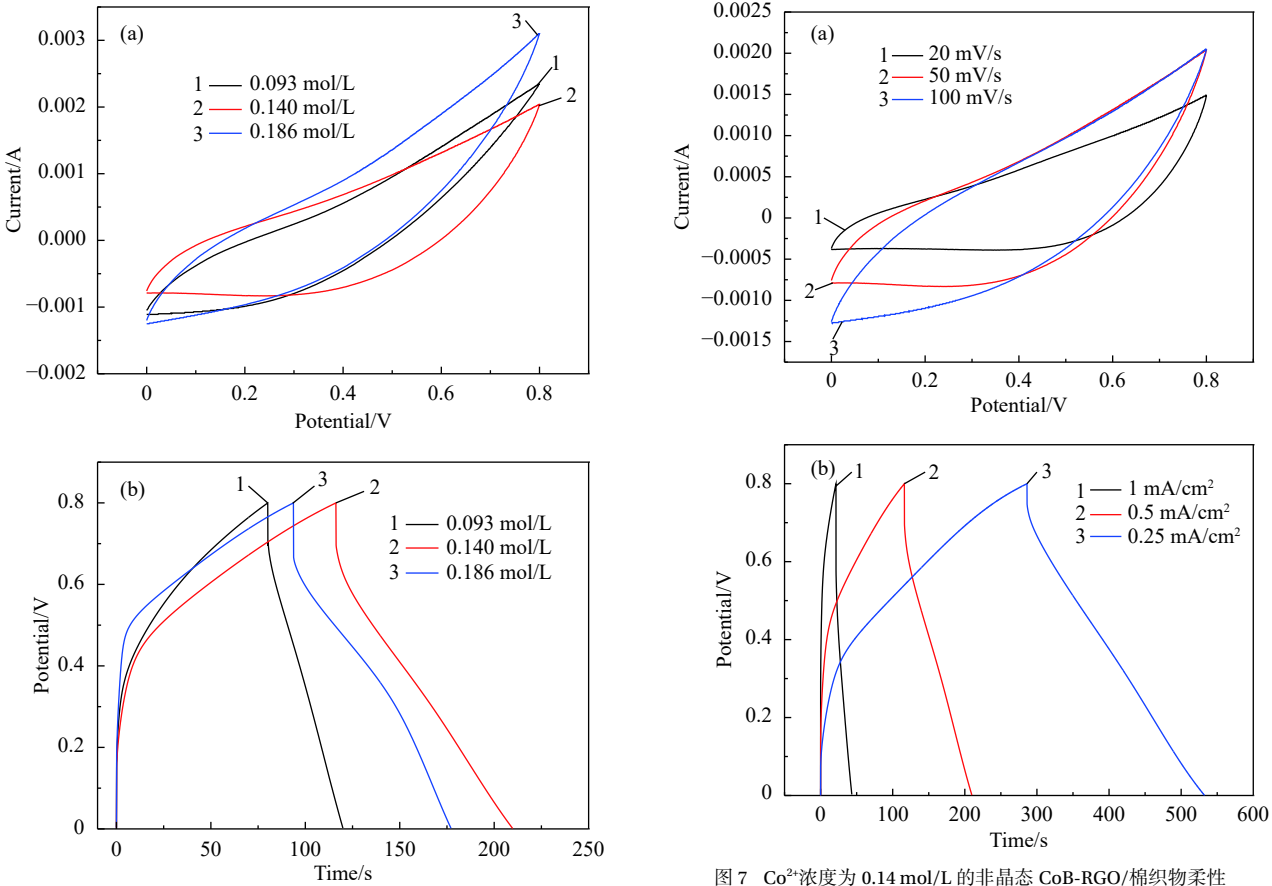


图6 不同 Co²⁺浓度的非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的 CV 曲线 (a) 和 GCD 曲线 (b)

Fig. 6 CV curves (a) and GCD curves (b) of amorphous CoB-RGO/cotton fabric flexible composite electrodes with different concentration of Co²⁺

图7 Co²⁺浓度为 0.14 mol/L 的非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的 CV 曲线 (a) 和 GCD 曲线 (b)

Fig. 7 CV curves (a) and GCD curves (b) of amorphous CoB-RGO/cotton fabric flexible composite electrode with concentration of Co²⁺ of 0.14 mol/L

0.5 mA/cm² 和 1 mA/cm² 时，非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的充放电曲线形状均呈较为对称的三角形状，压降较小，说明非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极具有较为理想的电化性能。这与非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极表面活性物质的片状结构有关，多孔片状结构可以促使电极与电解液充分接触，提高电化性能。通过恒电流曲线公式计算得出，电流密度分别为 0.25 mA/cm²、0.5 mA/cm² 和 1 mA/cm² 时，非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的比电容分别为 218.8 F/g、175 F/g 和 75 F/g。

图 8 为 Co²⁺浓度为 0.14 mol/L 的非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的电化学阻抗图谱和循环稳定曲线。由图 8(a) 可知，其左上角为等效电路，由电解质产生的溶液电阻 (R_s)、恒相元件 (CPE)、电极/电解质界面的电荷转移电阻 (R_{ct}) 和

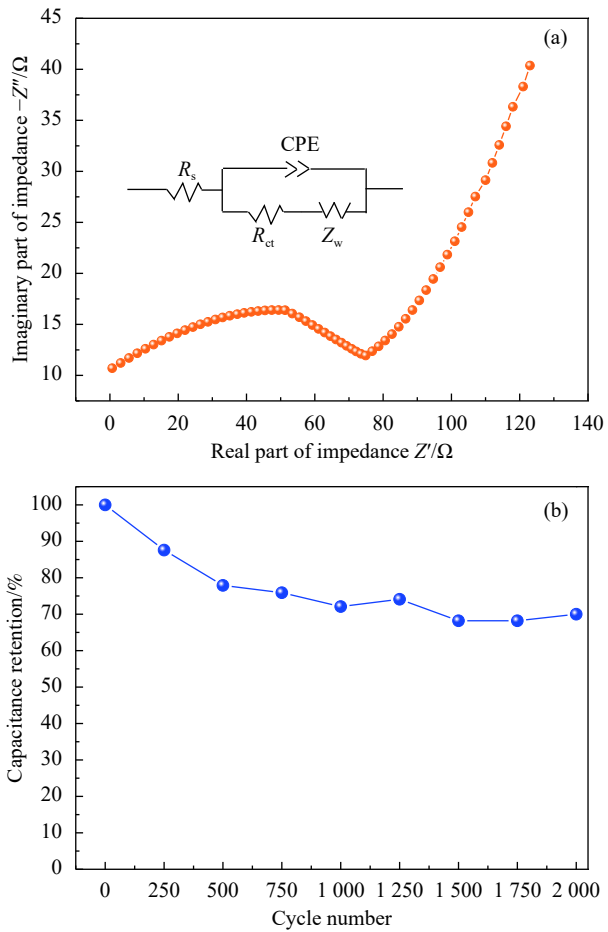


图 8 Co²⁺浓度为 0.14 mol/L 的非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的电化学阻抗图谱 (a) 和循环稳定曲线 (b)

Fig. 8 Electrochemical inductance spectra (a) and cycling performance (b) of amorphous CoB-RGO/cotton fabric flexible composite electrode with concentration of Co²⁺ of 0.14 mol/L

Warburg 扩散电阻 (Z_w) 组成。非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的电化学阻抗图谱在高频区的半圆直径较小，说明对应的接触电阻较小；低频区曲线呈线性并具有较大斜率，表明非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极具有快速离子扩散速率和优异的电化性能。由图 8(b) 可知，经过 2 000 次反复充放电测试后，非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的比电容保留率为初始比电容的 65%，说明非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的循环稳定性还需提高。

图 9 为非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极折叠不同角度及折叠不同次数的比电容保留值。由图 9(a) 可知，分别弯曲 45°、90°、135°和 180°后，非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的比电容保留率较高。与未弯曲时相比，折叠 180°后非晶

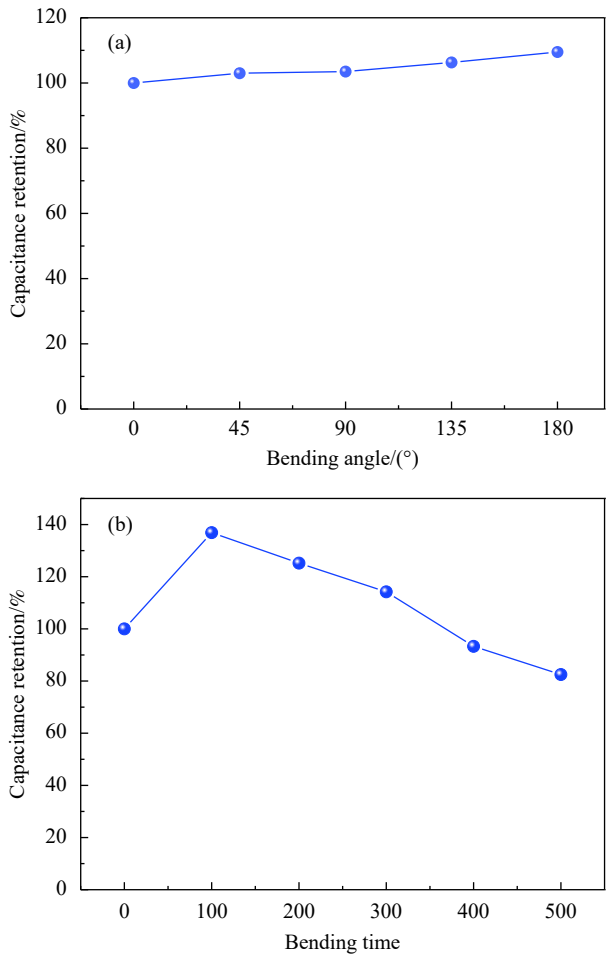


图 9 非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极折叠不同角度 (a) 及折叠不同次数的比电容保留值 (b)

Fig. 9 Specific capacitance retention with different bended angle (a) and with different bended times (b) of amorphous CoB-RGO/cotton fabric flexible composite electrode

态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的比电容保留率增至 109.5%。这是由于第一圈充放电测试时非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极表面的 CoB 被活化, 继续增加充放电测试次数, 活化的活性物质内部会增强其与电解质离子的作用, 从而提高非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的储能能力。由图 9(b) 可知, 与未折叠时相比, 折叠 100 次后, 非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的比电容保留率为 136.5%, 这是由于折叠 100 次后非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极表面的 CoB 被活化, 活化的活性物质内部会增强其与电解质离子的作用, 从而提高复合电极的储能能力; 继续增加折叠次数, 非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的比电容保留率开始下降, 当折叠 500 次后, 非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的电容保留率降为 82.5%, 这是由于随着折叠次数的不断增加, 活性物质遭到一定破坏。总体结果可充分说明非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极具有优异的柔韧性, 主要归因于织物独特的平面结构和柔韧性。

3 结论

(1) 采用浸渍-烘干法和化学还原法在常温常压下制备了非晶态硼化钴合金-还原石墨烯 (CoB-RGO)/棉织物柔性复合电极, 并研究了 Co^{2+} 浓度对其微观形貌和电化学性能的影响规律。

(2) Co^{2+} 浓度对非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极表面 CoB 微观结构的形成具有关键作用, 当 Co^{2+} 浓度为 0.14 mol/L 时, CoB 以纳米片形式存在, 且非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的电化学性能最佳, 当电流密度为 0.25 mA/cm² 时, 其比电容为 218.8 F/g。

(3) 非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极具有良好的柔性, 其在折叠角度和折叠次数的力学性能测试中均表现出优异的电化学稳定性; 非晶态 CoB-RGO/棉织物柔性复合电极的循环稳定性仍需提高, 当循环充放电 2 000 次时, 其比电容保留率为 65%。

参考文献:

- [1] LIU Z X, MO F N, LI H F, et al. Advances in flexible and wearable energy-storage textiles[J]. *Small Methods*, 2018, 2(11): 1800124.
- [2] WANG B H, FACCHETTI A. Mechanically flexible conductors for stretchable and wearable E-skin and E-textile device[J]. *Advance Material*, 2019, 31(28): 1901408.
- [3] ZHANG T Y, LI X, ASHER E, et al. Paper with power: Engraving 2D materials on 3D structures for printed, high-performance, binder-free, and all-solid-state supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(37): 1803600.
- [4] ZHU Y H, YUAN S, BAO D, et al. Decorating waste cloth via industrial wastewater for tube-type flexible and wearable sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(16): 1603719.
- [5] LI Y Z, ZHANG Y F, ZHANG H R, et al. A facile approach to prepare a flexible sandwichstructured supercapacitor with rGO-coated cotton fabric as electrodes[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(8): 4180-4189.
- [6] GOPI C V V M, VINODH R, SAMBASIVAM S, et al. Recent progress of advanced energy storage materials for flexible and wearable supercapacitor: From design and development to applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101035.
- [7] TEBYETEKERWA M, MARRIAM I, XU Z, et al. Critical insight: Challenges and requirements of fibre electrodes for wearable electrochemical energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(7): 2148-2160.
- [8] SHAO F, HU N T, SU Y J, et al. Non-woven fabric electrodes based on graphene-based fibers for areal-energy-dense flexible solid-state supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123692.
- [9] TENG W L, ZHOU Q Q, WANG X K, et al. Hierarchically interconnected conducting polymer hybrid fiber with high specific capacitance for flexible fiber-shaped supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 122569.
- [10] DUBAL D P, CHODANKAR N R, KIM D, et al. Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics[J]. *Chemical Society Review*, 2018, 47(6): 2065-2129.
- [11] MAILE N, SHINDE S K, PATIL S S, et al. Capacitive property studies of electrochemically synthesized Co_3O_4 and Mn_3O_4 on inexpensive stainless steel current collector for supercapacitor application[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 14640-14649.
- [12] LIN R, ZHU Z H, YU X, et al. Facile synthesis of $\text{TiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ hierarchical structures for fiber-shaped flexible asymmetric supercapacitors with ultrahigh stability and tailorable performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 5(2): 814-821.
- [13] KIRANSAN K D, TOPCU E. $\text{SnS}_2\text{-gC}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ composite paper as an electrode for high-performance flexible symme-

- tric supercapacitors[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 264: 116390.
- [14] WANG T, CHEN H C, YU F, et al. Boosting the cycling stability of transition metal compounds-based supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 545-573.
- [15] CHEN H C, QIN Y L, CAO H J, et al. Synthesis of amorphous nickel-cobalt-manganese hydroxides for supercapacitor-battery hybrid energy storage system[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 17: 194-203.
- [16] CHEN H Y, OUYANG S X, ZHAO M, et al. The synergistic activity of Co and Fe in amorphous Co_x-Fe-B catalyst for efficient oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40333-40343.
- [17] LI H B, YU M H, WANG F X, et al. Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1894.
- [18] WANG S, HE P, XIE Z W, et al. Tunable nanocotton-like amorphous ternary Ni-Co-B: A highly efficient catalyst for enhanced oxygen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 644-652.
- [19] LI Q, XU Y X, ZHENG S S, et al. Recent progress in some amorphous materials for supercapacitors[J]. *Small*, 2018, 14(28): 1800426.
- [20] WANG H, MA Y, WANG R, et al. Liquid-liquid interface-mediated room-temperature synthesis of amorphous NiCo pompoms from ultrathin nanosheets with high catalytic activity for hydrazine oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(17): 3570-3573.
- [21] QIN W, LIU Y, LIU X Y, et al. Facile scalable production of amorphous nickel borate for high performance hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(40): 19689-19695.
- [22] MENG Q Z, XU W, ZHU S L, et al. Low-cost fabrication of amorphous cobalt-iron-boron nanosheets for high performance asymmetric supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 198-205.
- [23] CHEN R N, LIU L, ZHOU J S, et al. High-performance nickel-cobalt-boron material for an asymmetric supercapacitor with an ultrahigh energy density[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 75-82.
- [24] WANG W, LI T, SUN Y Y, et al. Facile and mild method to fabricate a flexible cellulose based electrode with reduced graphene and amorphous cobalt-iron-boron alloy for wearable electronics[J]. *Cellulose*, 2020, 27: 7079-7092.