

特约专栏

基于液晶纺丝的有机-无机杂化纤维 及其在柔性超级电容器中的应用

袁 豪, 潘 辉, 朱申敏

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 相比于传统的纺丝技术, 液晶纺丝技术使用具有各向异性和高取向的液晶作为纺丝原液, 能够制备出力学性能更加优异的纤维, 同时也使得石墨烯和碳纳米管等先进材料纤维的制备成为可能。在此基础上进行有机材料和无机材料的结合, 能够设计和制备应用于诸多领域的有机-无机杂化功能纤维, 柔性超级电容器就是十分具有潜力的应用领域之一。首先介绍了液晶纺丝技术的相关基础知识, 阐述了基于液晶纺丝技术制备有机高分子纤维、无机纤维以及有机-无机杂化纤维的研究进展, 并且介绍了有机-无机杂化纤维在柔性超级电容器中作为电极材料的应用进展, 最后对液晶纺丝和柔性储能器件目前存在的问题和未来的发展趋势进行了分析和展望。

关键词: 液晶; 纺丝; 有机-无机杂化; 纤维; 柔性超级电容器

中图分类号: TQ34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)05-0440-10

Organic-Inorganic Hybrid Fibers Assembled from Liquid Crystals and Their Applications in Flexible Supercapacitors

YUAN Hao, PAN Hui, ZHU Shenmin

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Macroscopic fibers with superior mechanical performance can be prepared by spinning process using anisotropic and highly oriented liquid crystal spinning dope instead of traditional one. This makes it possible to prepare fibers made from novel materials like graphene, carbon nanotube, and so on. Functional organic-inorganic hybrid fibers have been designed and synthesized for application in various areas on the basis of hybridization of organic materials and inorganic materials. Organic-inorganic hybrid fibers have great potential in assembling flexible supercapacitors. In this paper, basic knowledge of liquid crystal spinning technology was introduced firstly. Secondly, recent advances in the synthesis of macroscopic fibers assembled from organic and inorganic liquid crystals, particularly organic-inorganic hybrid fibers spun from liquid crystals, were demonstrated. Thirdly, recent researches of flexible supercapacitors fabricated with aforementioned hybrid fibers as fibrous electrodes were summarized. Finally, problems and future developments in the fields of liquid crystal spinning and fibrous flexible supercapacitors were discussed.

Key words: liquid crystal; spinning; organic-inorganic hybrid; fiber; flexible supercapacitor

1 前 言

液晶, 作为兼具液态流动性和固态晶体各向异性的“第四态”, 自 1888 年在胆甾醇衍生物中首次发现以

来^[1], 已经得到了学术界的深入研究和产业界的广泛应用。根据形成的控制因素, 液晶主要可以分为两类: 热致液晶和溶致液晶。某些物质在熔融状态下, 在特定的温度范围内表现出一定程度的长程有序性, 即形成热致液晶。对于溶致液晶, 其液晶的特性只有当溶液浓度处于一定范围时体现出来。无论是在熔体或是溶液中, 液晶的各向异性都源自于液晶基元在分子结构上的各向异性。棒状、盘状、板状等不同形状的液晶基元, 能够在不同的温度或浓度范围内形成向列相、近晶相、手征相、柱状相等液晶态^[2]。

液晶纺丝技术充分利用液晶基元在流体状态下的高

收稿日期: 2018-09-25 修回日期: 2018-12-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51672173); 上海市科委“一带一路”国际合作项目(18520744700)

第一作者: 袁 豪, 男, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 朱申敏, 女, 1968 年生, 教授, 博士生导师,

Email: smzhu@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.05.04

取向度和各向异性,使得所制备的纤维在成型后能够保留液晶态下的高取向特性。在传统的纺丝技术中,尽管原本各向同性的纺丝液在纺丝喷头剪切力的作用下获得分子层面的取向,但在凝固的过程中由于失去应力而解取向,因此通常需要通过后拉伸使纤维重获取向以保证纤维的成型质量。在同样的制备流程和材料条件下,液晶纺丝不存在解取向的过程,能够制备更高强度和模量的纤维^[3]。非液晶与液晶纺丝制备过程的示意图如图1所示。液晶纺丝不仅能够提升有机高分子纤维的力学性能,也使得石墨烯和碳纳米管(CNT)等新兴无机纤维的制备成为可能。

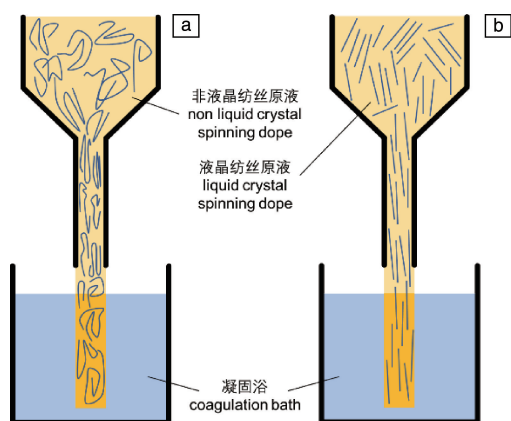


图1 非液晶纺丝过程(a)和液晶纺丝过程(b)示意图

Fig.1 Schematic diagrams of spinning processes using non liquid crystal (a) and liquid crystal (b)

有机-无机杂化材料的设计,通过材料在微观尺度的物理或化学相互作用,在分别体现有机和无机材料性能的同时,往往能够产生协同作用,达到“1+1>2”的效果^[4-8]。在纤维纺丝领域,研究者利用有机高分子的易纺特性,结合包括金属、非金属氧化物、金属氧化物、纳米碳材料等无机材料的功能性,研究出阻燃纤维^[9]、抑菌纤维^[10]、防紫外纤维^[11]、导电纤维^[12]等多种功能纤维。CNT、石墨烯、氧化石墨烯(GO)液晶态的发现^[13-15],以及纳米碳材料纺丝技术的逐渐成熟,产生了更多基于新兴纳米碳材料的有机-无机杂化纤维。这些碳基有机杂化纤维表现出优异的力学、电学、热学、光学性能,被应用于轻质高强导电纤维、导热纤维、吸附材料等领域^[16-18],进一步拓展了有机-无机杂化纤维的应用方向。

有机-无机杂化液晶纺丝制备轻质高强导电纤维的可能性,使其在柔性纤维储能和柔性织物储能领域具有很大的应用潜力。本文聚焦液晶纺丝制备有机高分子纤维、无机纤维以及有机-无机杂化纤维的研究进展,同时关注有机-无机杂化纤维在柔性超级电容器中的应用,并探讨

了目前研究中存在的问题,展望了未来研究发展的方向。

2 液晶纺丝

2.1 有机高分子液晶纺丝

有机液晶材料最为人们所熟知的应用领域是液晶显示,这很大程度归因于21世纪以来计算机和移动电子设备的高速发展,推动了液晶显示材料的发展。然而实际上,除了液晶显示材料,有机高分子通过液晶纺丝制备的高性能纤维,在汽车刹车系统、光纤、运动器材、防弹衣等领域也得到了广泛应用^[19]。

2.1.1 合成高分子液晶纺丝

20世纪70年代,高强度高模量的芳香族聚酰胺(aramid)纤维的问世,开启了合成高分子液晶纺丝的研究历史。美国Dupont公司的实验人员发现了聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)在浓硫酸溶液中的液晶特性,首先制备出了PPTA液晶纺丝纤维。这种芳纶纤维具有高强度和高模量,主要是由于液晶高取向状态下大分子间强烈的氢键相互作用,以及分子内芳环和酰胺键的共轭结构。以PPTA纤维为代表的芳纶纤维,如荷兰Akzo Nobel公司生产的Twaron纤维和美国Dupont公司生产的Kevlar纤维,都已经得到了广泛的商业应用^[20]。

聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)是继芳纶纤维之后的又一种具有高强度和高模量的纤维。PBO纤维的强度和杨氏模量是PPTA纤维的2倍,而且具有非常优异的耐热性、耐燃性、耐腐蚀性和耐摩擦性,但抗压强度、染色性和耐光性较差,一定程度上限制了其广泛应用^[21, 22]。

为了弥补PBO纤维压缩性能较差的缺点,Sikkema等^[23]合成制备了聚[2,5-二羟基-1,4-苯撑吡啶并双咪唑](PIPD, M5)纤维。这种纤维不仅具有与PBO纤维相当的强度和模量,而且具有当时高分子纤维中最高的抗压强度。正是对PPTA纤维和PBO纤维的分子结构和纤维性能的充分研究和认识,才使得PIPD纤维的成功合成成为可能。PIPD纤维中与PBO类似的芳杂环分子结构保证了一定的拉伸强度,而与PPTA纤维类似的大量分子间氢键对抗压强度和韧性的提升做出了贡献^[24]。图2b比较了液晶纺丝合成高分子纤维材料(P-aramids、M5、PBO等)与其他常见高性能纤维材料(UHMWPE、碳、PET、纤维素等)的韧性和杨氏模量。尽管初代液晶纺丝的合成高分子P-aramids纤维的韧性和模量仅与超高分子量聚乙烯UHMWPE相近,但随着PBO和M5的出现,其杨氏模量提升至与碳纤维材料相同的水平。

2.1.2 天然高分子液晶纺丝

对于PPTA、PBO、PIPD等合成高分子纤维而言,合成用于液晶纺丝的高分子纺丝原液,是整个制备过程

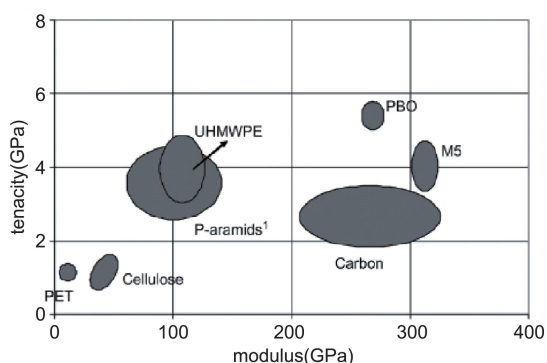


图 2 液晶纺丝合成高分子纤维与其他常见高性能纤维的韧性和模量比较^[19]

Fig. 2 Mechanical property comparison of liquid crystal polymer fibers and other high performance fibers^[19]

中最为关键的步骤。在大自然中,存在着许多天然高分子材料,它们能够直接形成液晶,或者经过人工处理形成液晶,从而进行天然高分子纤维的纺丝制备。与合成高分子相比,天然高分子具有更好的生物相容性、生物可降解性和可再生性。

丝蛋白是存在于蚕或蜘蛛等节肢动物体内用于吐织丝列的原料。作为一种天然高分子,通过蚕或蜘蛛腺体内部复杂的纺丝机制,能够形成具有优异力学性能的纤维。以蜘蛛纺丝为例,蜘蛛体内分泌出的蛛丝蛋白以很高的浓度(体积浓度 50%^[25])存储在腺体内,表现出液晶态特有的均匀分散、剪切稀化、纺丝低拉伸比等特点^[26]。高浓度蛛丝蛋白溶液从存储腺体到体外成丝,需要经过体内纺丝管道并在其中发生包括离子交换、pH 调节和脱水浓缩的物理和化学过程,促进蛛丝蛋白液晶的自组装和凝聚,最终在剪切应力的作用拉伸成丝(图 3a)^[27]。对于不同种的蜘蛛,由于其蛋白组分和纺丝系统的差异,它们纺出的蛛丝具有不同的力学性能(图 3b)^[28],因此,模仿蜘蛛纺丝过程,人工制备微米级仿生液晶纤维时需要合理的纺丝液组分和纺丝流程。目前所研究的丝蛋白人工纺丝纤维还没能达到天然蜘蛛纺丝的力学强度^[29]。

另一种自然界中大量存在的天然高分子——纤维素,同样能够被用于液晶纺丝^[30]。纤维素以及纤维素衍生物的溶液,根据溶剂、分子量、分子结构和组分的不同,能够形成柱状相、手性胆甾相等不同的液晶相^[31, 32]。Chanzy 等^[33]最先报道了液晶纤维素纤维的制备,使用不同质量分数(20%~55%)的纤维素有机溶液,在 110 ℃下使用玻璃棒拉丝的方式制备出了数米长的具有高取向度的纤维。Fernandes 等^[34]使用乙酰氧丙基纤维素(APC)的 DMAc 有机溶液液晶进行静电纺丝,制备出了直径约为 300 μm 的具有条带织构的纤维。Godinho 等^[35]研究发现

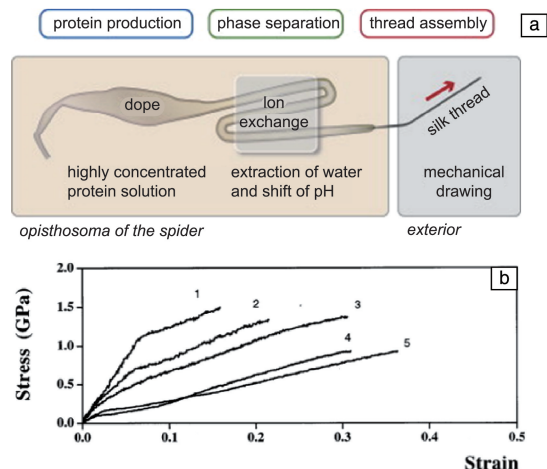


图 3 蜘蛛丝蛋白的生物处理过程——纤维纺丝^[27] (a) 以及 5 种不同蜘蛛蛛丝的应力-应变曲线^[28] (b)

Fig. 3 Biological processing of spider silk proteins—fiber spinning^[27] (a); Stress-strain curves of spider silk fiber produced by five individual spider species (1: *Euprostenops* sp., 2: *Cyrtophora citricola*, 3: *Latrodectus mactans*, 4: *Araneus diadematus*, 5: *Nephila edulis*)^[28] (b)

在制备 APC 液晶纤维的过程中,当剪切速率达到一定值时,可获得螺旋状宏观纤维。

2.2 无机材料液晶纺丝

无机材料相比于有机材料,往往具有更高的化学稳定性和更多的功能性,无机液晶材料也因而吸引了众多研究者的目光^[36]。CNT、石墨烯等纳米碳材料的液晶纺丝技术的出现,为无机液晶材料开辟了新的应用领域。

2.2.1 CNT 液晶纺丝

制备高浓度且均匀分散的 CNT 液晶分散体系,是进行 CNT 液晶纺丝面临的首要问题。采用表面活性剂可使 CNT 易于分散在溶剂中,但这种方式会降低 CNT 之间的范德华力,对 CNT 纤维的性能产生负面影响。

超酸溶剂(浓硫酸、氯磺酸、氟磺酸等)的使用使得高浓度纯 CNT 分散体系的制备成为可能。Ericson 等^[37]使用 CO 高压分解法制备出单壁碳纳米管(SWCNT),将金属催化剂除去之后,SWCNT 被分散在质量分数为 102% 的发烟硫酸中。在没有高分子或表面活性剂的条件下,SWCNT 纺丝液通过毛细管挤压至凝固浴中,清洗后得到的纤维具有优异的力学性能(断裂强度为 (116 ± 10) MPa,杨氏模量为 (120 ± 10) GPa)和电学性能(电导率为 $5000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。Behabtu 等^[38]将制备得到的高质量 CNT 分散在氯磺酸中,获得质量分数为 2.0%~6.0% 的液晶态 CNT 氯磺酸溶液,使用单孔和多孔喷头湿法纺丝制备得到 CNT 纤维,其断裂强度为 (1.0 ± 0.2) GPa,杨氏模量为 (120 ± 50) GPa,电导率为 $4000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

Zhang 等^[39]发现了另一种可作为分散 CNT 的溶剂——乙二醇, 制备了多壁碳纳米管(MWCNT)和氮掺杂碳纳米管(N-MWCNT)的溶液液晶。通过湿法纺丝制备得到的 MWCNT 和 N-MWCNT 纤维都具有优异的柔性, 能够简单地打结和扭转, 其断裂强度与其他方法制备的 CNT 纤维相差不大(MWCNT 断裂强度(150 ± 60) MPa, N-MWCNT 断裂强度(170 ± 70) MPa), 但杨氏模量和电学性能较差(MWCNT 杨氏模量(69 ± 41) GPa、电导率 $80 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, N-MWCNT 杨氏模量(142 ± 70) GPa、电导率 $300 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

2.2.2 石墨烯液晶纺丝

石墨烯作为具有划时代意义的新兴材料, 自 2004 年被发现以来^[40, 41], 得到了学术界和产业界的广泛关注。然而, 石墨烯在常见溶剂中的溶解性和分散性较差, 限制了其进一步的应用^[42]。GO 是石墨烯的前驱物, 能够很好地在水或极性有机溶剂中溶解分散, 易于规模化制备, 并且能够在溶液中表现出向列相溶致液晶的特征^[15, 43]。因此, 尽管石墨烯液晶最早被发现^[14], 但近年来纺丝制备石墨烯基纤维更多以 GO 液晶作为前驱物, 制得 GO 纤维后, 经过后续的还原处理即可获得石墨烯纤维^[43-45]。

Xu 等^[46]最先报道了以 GO 液晶为纺丝液通过湿法纺丝制备石墨烯纤维的研究(图 4a~4d)。研究发现, GO 水溶液在体积分数提升至 0.23% 时, 发生液相至向列液晶相的转变。通过小角度 X 射线散射以及圆二色谱的表

征发现, 随着浓度的继续增加, GO 液晶逐渐转变为层状手性相。采用湿法纺丝在 NaOH(5%, 质量分数)/甲醇凝固浴中连续成型 GO 纤维, 通过调节纺丝喷头内径、纺丝速率和纺丝液浓度, 能够获得不同直径的 GO 纤维。经氢碘酸(质量分数, 40%)化学还原后, 制备得到纯石墨烯纤维。

为了进一步研究湿法纺丝制备 GO 纤维过程中 GO 液晶的微观流变行为, Xu 等^[47]在纺丝过程中直接使用偏光显微镜对透明毛细管中的 GO 液晶进行观察。当 GO 液晶在毛细管中流动时, GO 分子的片层方向沿管道轴向排布, 在偏光显微镜下呈现均匀的双折射纹理, 如图 4f 所示。当 GO 液晶进入凝固浴后, 经过溶剂交换和溶剂蒸发的过程, 凝胶状的 GO 固化为纤维, 其截面积减小, 意味着 GO 分子的微观取向进一步提升。

为了提升石墨烯纤维的力学强度和导电性, Xu 等^[48]制备了大片径的 GO(平均片径 $18.5 \mu\text{m}$)进行液晶纺丝, 当 GO 片径更大时, 所需纺丝液的浓度更低(低至 $4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 流动阻力更小。在 CaCl_2 /水/乙醇凝固浴中制备得到 Ca^{2+} 交联 GO 纤维, 经过还原处理后, 获得拉伸断裂强度高达 501.5 MPa 的石墨烯纤维。Xiang 等^[49]同样研究了不同的 GO 片径对纤维制备过程及所制备纤维性能的影响, 以质量分数高达 7% 的小片径 GO 液晶溶液首次成功纺丝。研究发现大片径 GO 纤维具有高度柔性和 100% 的结绳效率(打结纤维与未打结纤维拉伸断裂强度的比值)。Xin 等^[50]使用大片径和小片径 GO 液晶的

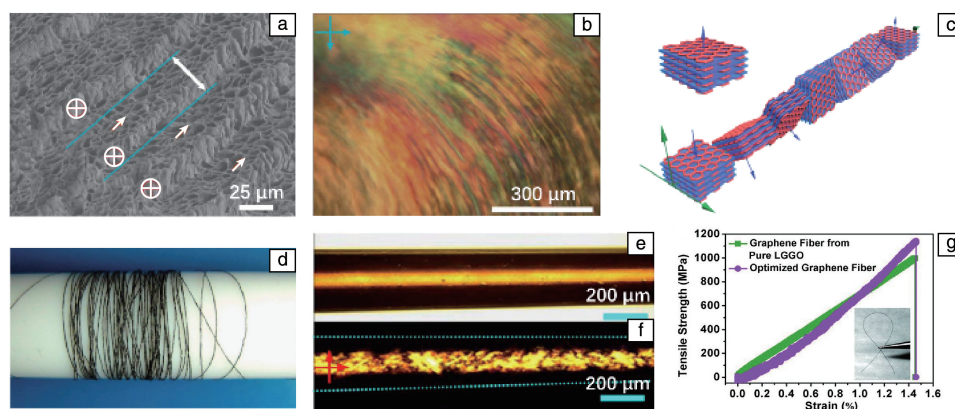


图 4 GO 液晶冷冻切片 SEM 照片显示周期性手性结构, 圈叉表示分子法向垂直纸面, 箭头表示法向平行纸面(a); 偏光显微镜(POM)下 GO 液晶的层状条纹(b); GO 手性液晶结构模型(c); 液晶纺丝制备的 GO 纤维(d)^[46]。纺丝管道中 GO 液晶的光学显微镜照片(e)和 POM 照片(f)^[47]。最优化石墨烯纤维(小片径 GO 质量分数 30%)和纯大片径石墨烯纤维的力学性能比较(g)^[50]

Fig. 4 Cryo-SEM image of GO chiral liquid crystal (a), the red crosses denote vectors into the paper and the orange arrows are parallel to the paper; Textures of GO chiral liquid crystal under polarizing optical microscope(POM) (b); Proposed model for GO chiral liquid crystal (c); Digital image of GO fiber produced by spinning from liquid crystal (d)^[46]. Optical microscopic image (e) and POM image (f) of flowing GO gel in a capillary tube^[47]. Tensile strength of optimized graphene fibers (with small GO of 30wt%) compared with graphene fibers prepared from pure large-sized GO (g)^[50]

混合液纺丝制备 GO 纤维。大片径石墨烯具有更好的导热、导电和力学性能,但是大片径石墨烯纤维存在大量的微孔会降低其综合性能,小片径石墨烯能够插入这些微孔中,有效提升了纤维致密度从而改善其综合性能。当小片径 GO 比例为 30% (质量分数),高温处理后制备的石墨烯纤维热导率最高可达 $1290 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,拉伸断裂强度高达 1.08 GPa (图 4g)。

2.2.3 其他无机材料液晶纺丝

基于二维 GO 液晶的石墨烯纤维的成功制备,为其他无机二维材料纤维的液晶纺丝提供了理论指导和实验依据。Fang 等^[51]以 GO 液晶为基板,混合蒙脱土纳米片,成功制备出无机蒙脱土/石墨烯纤维,所制备的纤维同时具备蒙脱土优异的阻燃性能和石墨烯优异的导电性能。Jalili 等^[52]在使用嵌锂剥离制备出大片径 MoS_2 纳米片 (片径最高达 $10 \mu\text{m}$) 液晶的基础上,通过湿法纺丝首次成功制备了 MoS_2 纤维,其拉伸断裂强度约为 70 MPa ,电导率达到了 $1.23 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,在催化和能源等领域具有潜在的应用价值。Hou 等^[53]成功制备了 TiO_2 微米级无机纤维,尽管 TiO_2 纳米片的理论力学性能比理想石墨烯纳米片更低,但 TiO_2 纤维体现出可与早期石墨烯纤维相媲美的优异力学性能 (拉伸断裂强度 160 MPa ,杨氏模量 15.4 GPa)。

2.3 有机-无机杂化液晶纺丝

与上述单一的有机或无机液晶纺丝相比,近几年来,有机-无机杂化液晶纺丝由于能够大大提高材料的性能而引起了人们极大的兴趣。基于有机高分子液晶纺丝进行纤维的有机-CNT 杂化能够改善纤维的力学性能。Tang 等^[54]在热致液晶芳香族聚酯 (Vectra) 中混杂 1% (质量分数) 的 MWCNT,获得杂化的 Vectra/MWCNT 液晶。纺丝后获得力学性能更高的杂化纤维,在二维广角 X 射线散射谱 (WAXS) 中体现出比纯 Vectra 纤维更高的取向度,其拉伸断裂强度由 0.87 提升至 1.17 GPa ,杨氏模量从 81 提升至 111 GPa 。Kumar 等^[55]在 PBO 的多磷酸溶液中混合 SWCNT,采用干喷湿纺技术制备纤维,当 SWCNT 的质量分数为 10% 时,PBO 纤维的断裂强度由 2.6 增加至 4.2 GPa ,杨氏模量由 138 增加至 167 GPa ,力学性能获得了相当可观的提升。Deng 等^[56]使用原位拉曼表征技术研究了干喷湿纺制备的 PPTA/SWCNT 纤维中 SWCNT 的作用,研究表明,复合纤维中较低取向的 SWCNT 会破坏 PPTA 的取向,这也导致 SWCNT 的增强作用仅在低拉伸比时体现出来,当拉伸比高于 4 时复合纤维性能甚至低于纯 PPTA 纤维。O'Connor 等^[57]将 Kevlar 纤维浸泡在 CNT 溶液中,纤维吸收了 1% (质量分数) 的 CNT 之后,断裂强度由原来的 3.9 增加到 4.8 GPa ,杨氏模量也由 120 略增加至 130 GPa 。

尽管在理论上,石墨烯在分子层级具有非常优异的理化性能,但实际上最初制备得到的石墨烯纤维并没有体现出非常高的力学性能和导电导热性能^[37,46]。基于石墨烯液晶纺丝的有机杂化纤维的制备,是提升石墨烯纤维材料性能的方法之一。Hu 等^[58]在 GO 液晶中均匀混合了超支化聚甘油 (HPG),采用仿生珍珠层结构的液晶自模板法制备 GO/HPG 纤维 (图 5a~5c)。GO 分子片层的表面有大量的含氧官能团,而 HPG 表面存在大量的羟基,这使得杂化纤维中分子间氢键的数量大大增加,从而获得很高的拉伸断裂强度 (650 MPa) 和刚度 ($18 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$),其强度和刚度均为珍珠层的数倍。Li 等^[59]同样借鉴增加 GO 片层间氢键作用的思路,在 GO 液晶中混合纳米纤维素 (NFC),制备得到纤维的拉伸断裂强度为 (274.6 ± 22.4) MPa ,弹性模量为 (20.6 ± 0.9) GPa 。尽管性能提升不高,但采用分子动力学计算深入分析了 GO 和 NFC 分子间的协同作用,为相似结构材料的设计提供了理论支持 (图 5d)。另一种杂化的思路是,在 GO 分子的表面接枝有机高分子,如聚乙烯醇 (PVA)^[60]、聚丙烯腈 (PAN)^[61]、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PGMA)^[62] 等。高分子接枝后的 GO 仍然能够在合适的溶剂中形成液晶,并在纤维中保持高度取向的结构。如图 5e 所示,在这种“砖-灰”结构复合体系中,GO 分子是“砖”,接枝的高分子是“灰”,通过共价键的引入和高分子间的相互作用,显著提升杂化纤维的力学性能。最近,Zeng 等^[17]在 GO 液晶纺丝的过程中添加多巴胺 (DA),制备得到的 GO/DA 杂化纤维在 NaOH 溶液中浸泡发生聚合反应,转变为 GO/聚多巴胺 (PDA) 纤维,再经过氢碘酸的还原得到 rGO (还原氧化石墨烯)/PDA 纤维,杂化和聚合使得分子间形成大量的氢键和 C—N 共价键,其力学性能大大提升 (拉伸断裂强度为 (527 ± 22) MPa ,刚度为 $12.9 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$,伸长率最高达 (3.4 ± 0.1) %)。因此,适当比例的有机-无机杂化不会影响液晶相的形成,并且能够大大提升纤维的力学性能。

3 有机-无机杂化纤维在柔性超级电容器中的应用

3.1 柔性纤维超级电容器

纤维超级电容器是一种一维的柔性可穿戴储能器件。由于其一维且具有柔性的特点,适于与纤维状的电子元件组装结合,并且也更适合整合到织物当中。为了进一步扩展高性能纤维超级电容器的应用,将其通过纺织、编结、粘合等方式组合成所需的二维结构,获得柔性的二维超级电容器^[63]。随着近年来人们对可穿戴设备和电子器件需求的提升,对柔性纤维超级电容器的研究也不断升温。

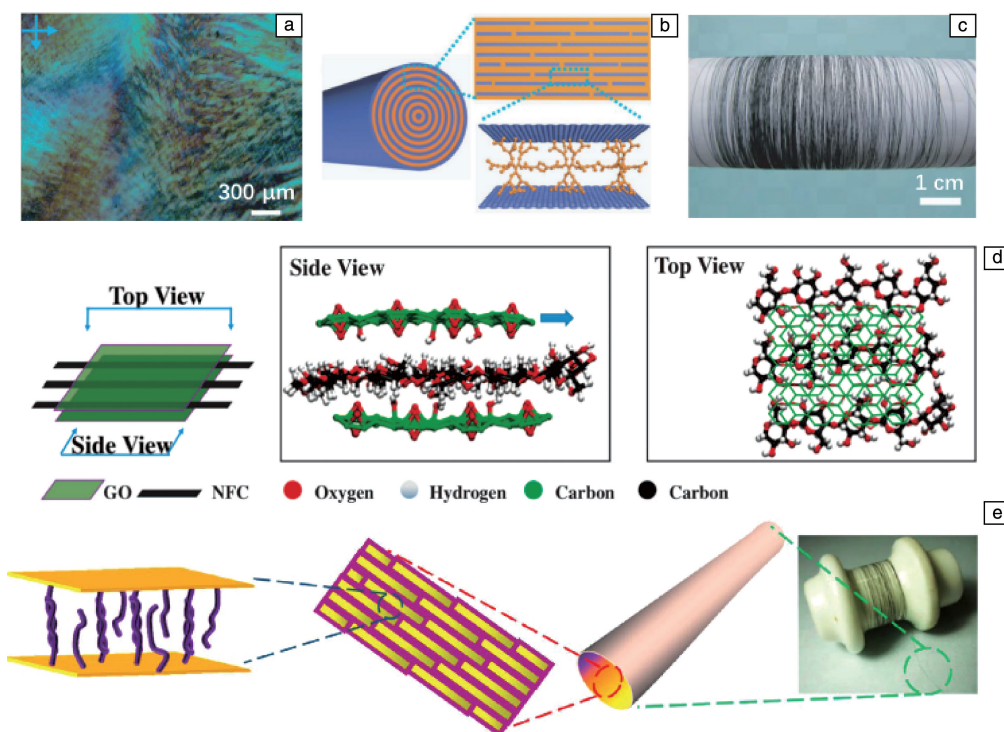


图5 GO/HPG 液晶的偏光显微镜(POM)照片(a), GO/HPG 纤维结构示意图(b), 30 m 长的 GO/HPG 纤维(c)^[58]; GO 和 NFC 分子间作用的分子动力学模型^[59](d); PAN 接枝的 GO 纺丝纤维的“砖-灰”结构示意图^[61](e)

Fig. 5 Polarizing optical microscope (POM) image (a) and structure schematic image (b) of GO/HPG liquid crystal, GO/HPG wet spun fiber with length of 30 m (c)^[58]; Molecular dynamic modeling of interactions between GO and NFC molecules^[59](d); Schematic illustration of “brick and mortar” structure to PAN grafted GO fiber^[61](e)

目前, 柔性纤维超级电容器主要有 3 种组装结构: 平行结构、双股结构及芯鞘结构(图 6a~6c)^[64]。这些结构与传统的块体超级电容器在工作的电化学原理上没有区别, 都是“电极-隔膜-电极”结构。平行结构的纤维超级电容器易于组装, 在柔性基体上能够整合更多电极和元件, 更好地满足微观电子器件的能量和功率需求。但是, 柔性基体的使用限制了其一维特性的潜在应用。双股结构中的两股纤维电极在绝缘隔膜和固态电解质的隔离下相互拧合, 将纤维电容的一维特性更好地体现了出来。但是, 如果发生较大的形变, 这种结构中的电极容易分离, 导致电容内阻急剧升高。芯鞘结构中电容电极间有效接触面积达到最大, 在弯折条件下电极很难相互分离, 其柔性和可编织性更强, 但制备和组装过程较为复杂, 无法进行批量制备和生产。近期, 还出现了一种新型的双螺旋结构设计(图 6d), 这种设计使得电极间距不易发生较大的变化, 同时易于组装, 具有很好的抗弯折性, 极大地避免了反复弯折和较大形变对器件性能造成的影响^[65]。

在柔性纤维超级电容器中, 柔性纤维电极是最关键的组成部分, 纤维电极材料的设计和制备将决定所组装超级电容器的性能^[66]。与传统储能器件中的电极材料一

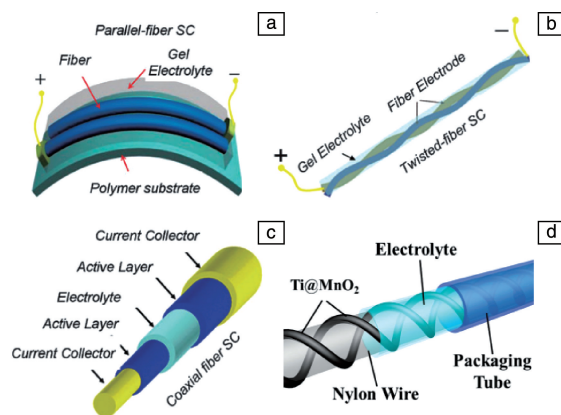


图6 柔性纤维超级电容器的组装结构: (a) 平行结构, (b) 双股结构, (c) 芯鞘结构,^[64](d) 双螺旋结构^[65]

Fig. 6 Typical configurations of fiber shaped flexible supercapacitor: (a) parallel, (b) twisted, (c) coaxial^[64] and (d) double helix^[65]

样, 纤维超级电容器中的电极材料同样需要导电基体和储能活性材料。金属丝能够被用作可弯曲的导电基体, 但其密度较高且柔性较差, 并且活性材料难以与金属基体形成有效的结合^[67, 68]。使用碳纤维、CNT 纤维、石墨烯纤维等无机导电纤维作为基体, 能够在提升柔性的同

时,保持较高的电导率,且使得储能活性材料更容易复合到纤维电极中。尽管已经制备出超高强度的碳材料纤维,但复合活性材料的无机纤维仍然无法体现出完美适合于可穿戴织物的力学性能^[69-72]。传统有机高分子纤维,因其成本低、可大批量制备、具有合适的强度和弹性,已经广泛应用于民用、医疗、军事等领域。但由于其不具有导电性,未经处理无法被用作电极基体。而且导电高分子纤维力学强度低,几乎不可能单独成为纤维电极^[66]。

由于上述原因,一些研究者开始关注并研究有机-无机杂化纤维电极材料,以期将有机高分子材料的高弹性、高柔性(导电高分子的高容量)与无机材料的高导电性、高容量相结合,获得整体性能优异的储能器件。通过液晶纺丝制备性能优异的有机-无机杂化纤维是获得超级电容器纤维电极的方法之一。

3.2 以高分子为基体的杂化纤维电极

高分子纤维由于其柔性、轻质、纺丝技术成熟的特点,被应用于早期的柔性储能系统中。然而,高分子纤维通常不具备电极材料必需的导电性,因此只能作为柔性电极的基体材料,通过在表面沉积导电材料使其同时具备导电性和柔性。

最早报道的纤维超级电容器就是以高分子纤维为基体设计出来的^[73]。超级电容器的一极是沉积 ZnO 纳米线的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纤维,另一极是沉积 ZnO 纳米线的液晶纺丝 Kevlar 纤维。为了增强 PMMA 纤维和 Kevlar 纤维的导电性,并且为 ZnO 纳米线的水热沉积提供基底,在两种纤维表面提前包覆了 Au 纳米层。为了进一步使组装的纤维超级电容器的容量得到提升,在 ZnO 纳米线的基础上又沉积了具有较大赝电容性能的 MnO₂,在 PVA/H₃PO₄凝胶电解质中的比电容为 2.4 mF·cm⁻²。所组装的全固态纤维超级电容能量密度为 2.7×10⁻⁸ W·h·cm⁻²,功率密度为 1.4×10⁻⁵ W·cm⁻²。这项工作开创了纤维超级电容器这个全新的领域,对近年来纤维超级电容器的研究和发展具有重要的意义。

Daubert 等^[74]同样以 Kevlar 纤维作为基体,采用原子层沉积法先后沉积了厚度为 3 nm 的 Al₂O₃晶种层、厚度为 10 nm 的 Pt 集流体和厚度为 11 nm 的 V₂O₅电容活性材料。经过沉积处理的 Kevlar 纤维作为柔性电极,在 PVA/LiCl 的包覆下组装成为固态纤维超级电容器,其比电容最高达到 18.4 mF·cm⁻²。另外,以非液晶高分子纤维为基体组装制备超级电容器的研究也有很多,这些纤维超级电容器往往具有很强的可扭转性和可拉伸性^[75-79]。

3.3 以 CNT 或石墨烯为基体的杂化纤维电极

纳米碳液晶,尤其是石墨烯液晶纺丝技术的出现,

极大地推动了纤维超级电容器研究的发展。由于纳米碳材料纤维具有轻质、导电、柔性的特点,在柔性电极材料的设计制备中往往能够直接作为电极集流体,从而被广泛地应用于纤维超级电容器中^[80]。尽管基于 CNT 和石墨烯纤维的超级电容器具有很高的功率密度和循环寿命,但其电容量和能量密度受到了很大的限制。为了提升容量和能量密度,在电极体系中引入金属氧化物、导电高分子等赝电容材料,是一种有效的方法^[64]。相比于金属氧化物,导电高分子材料由于膨胀-收缩效应导致充放电循环稳定性较差,但导电性能更好,并且具有高分子材料特有的弹性特质。因此,纳米碳-导电高分子杂化纤维具有更好的纤维柔性和弹性^[81]。以 CNT 或石墨烯纤维与导电高分子材料复合为代表的有机-无机杂化纤维在超级电容器中得到了广泛的应用。

Wang 等^[82]在 CNT 纤维表面原位聚合沉积聚苯胺(PANI)。CNT 纤维基体同时起到集流体和柔性基体的作用,沉积的 PANI 纳米线提供了赝电容。在 PVA/H₂SO₄凝胶电解质中组装成的双股纤维超级电容器,其电容量为 38 mF·cm⁻²,并且能在 800 次循环充放电后保留 91% 的容量。纤维超级电容器表现出良好的柔性,即使弯折达到 180°其容量也几乎不变。而纯 CNT 纤维组装成的超级电容器容量约为 2.3 mF·cm⁻²。

更多的研究是以基于液晶纺丝的石墨烯纤维为柔性导电基体,沉积导电高分子活性材料。Ding 等^[83]制备了 PPy(聚吡咯)/rGO 复合纤维,其电导率为 1.44 S·cm⁻¹,并且相对于湿纺制备的纯 PPy 纤维(20~25 MPa)具有更高的强度(80 MPa)。以 PPy/rGO 复合纤维为电极的柔性纤维超级电容器具有较高的电容量(107.2 mF·cm⁻²),能量密度为 9.7×10⁻⁶ W·h·cm⁻²。Meng 等^[84]将 GO 液晶封装在细玻璃管中,在 230℃下加热 2 h 制得石墨烯纤维。在石墨烯纤维表面原位聚合聚[3,4-乙烯二氧噻吩](PEDOT),同样在 PVA/H₂SO₄凝胶电解质中组装成纤维超级电容器,在不同电流密度下的容量范围为 3.75~15.39 mF·cm⁻²,并且在 300 次的循环弯折实验后仍然能够较好地保持原有比电容量(图 7a~7c)。比先前文献报道的全石墨烯芯鞘结构超级电容(1.2~1.7 mF·cm⁻²)以及 MnO₂/G/GF 无机复合纤维超级电容(9.1~9.6 mF·cm⁻²)具有相对更高的面积比容量^[69,85]。用类似的石墨烯纤维制备方法,Qu 等^[86]直接将混合的 GO、PEDOT:PSS 和维他命 C 溶液封装入细玻璃管,加热处理后得到 rGO 和 PEDOT:PSS 复合的纤维电极。由于混合溶液具备液晶的高取向度,并且亲水性的 PSS 能够进一步协助 GO 分子的扩散,因此在维他命 C 还原 GO 过程中产生的气体容易在管道中形成轴向气流,从而制得空心复合纤维,其机理如

图7d所示。空心管道增加了电解质与电极的接触面积, 电容器容量在电流密度为 $0.08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下达 $304.5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 高于纯 rGO 纤维所组装成的器件 ($186.8 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$), 并且具有很高的能量密度 (在 $6.65 \times 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的功率密度下能量密度为 $2.71 \times 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$)。Li 等^[87] 将 GO 液晶与 PANI 溶液混合制备 GO/PANI 水凝胶, 经过抗坏血酸的还原和拉伸处理获得 rGO/PANI 凝胶纤维, 在组装的全凝胶纤维超级电容器中体现出很高的体积能量密度 (在 $3.08 \times 10^{-2} \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的功率密度下能量密度为 $8.8 \times 10^{-3} \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和相当优异的可拉伸性能, 可以轻易拧转、弯折, 还能够设计成为弹簧状。

另外还有一些以 CNT/石墨烯复合纤维为基体的研究工作。Cai 等^[88] 设计了石墨烯、CNT 和 PEDOT: PSS 的三元复合体系作为纤维电极, 石墨烯作为导电基体, PEDOT: PSS 提供更高的能量密度, 而 CNT 进一步提升电解质离子的传输效率。如图 7e, 同轴纺丝直接在纤维表面包覆羧甲基纤维素 (CMC) 电解质凝胶基体, 使得纤维超级电容器组装的效率更高, 在电流密度为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 面积比容量达到了 $396.7 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Tong 等^[89] 使用微流体纺丝法制备了 PANI/MWCNT-rGO/TPU 复合纤维, 尽管比容量不高 ($155.5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$), 但表现出非常出色的柔性和可编织性。

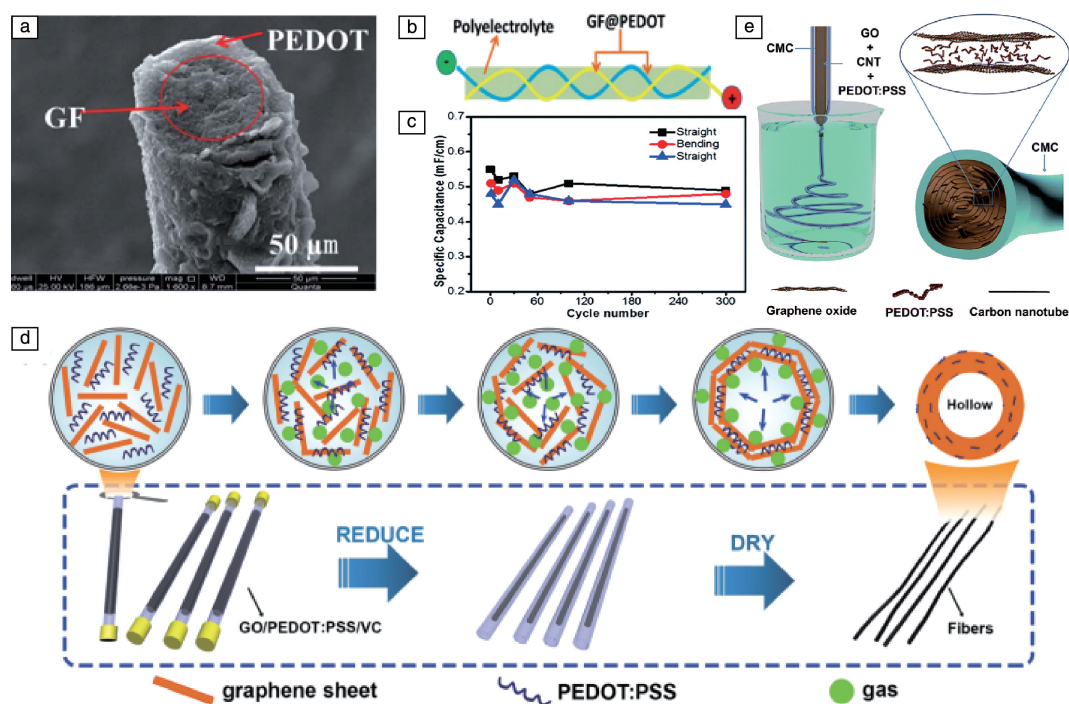


图7 芯鞘结构 rGO/PEDOT 复合纤维截面 SEM 照片(a), 纤维超级电容器组装示意图(b), 300 次弯折循环下容量的变化(c)^[84]; rGO/PEDOT: PSS 复合空心纤维制备过程和机理示意图^[86](d); 湿法纺丝制备 PEDOT: PSS/CNT/rGO 三元复合纤维以及同轴包覆 CMC^[88](e)

Fig. 7 Cross-section SEM image of core-sheath rGO/PEDOT fiber (a), configuration (b) and specific capacitance under 300 bending cycles (c) of rGO/PEDOT fiber supercapacitor^[84]; The preparation procedure of rGO/PEDOT: PSS hollow fibers^[86](d); Co-axial wet spinning of PEDOT: PSS/CNT/rGO ternary composite fiber with CMC sheath^[88](e)

4 结 语

本文综述了基于液晶纺丝技术制备有机高分子纤维、无机纤维以及有机-无机杂化纤维的研究进展, 介绍了有机-无机杂化纤维在柔性纤维超级电容器中作为电极材料的应用。有机高分子液晶纺丝技术发展了数十年, 已经走向了规模化和工业化生产, 在民用和军事领域有着广泛的应用。尽管近年来基于纳米碳等无机材料的液晶纺

丝研究有着可观的进展, 石墨烯和 CNT 等纤维的液晶纺丝技术渐趋成熟, 但仍然处于比较初级的发展阶段。有机-无机杂化纤维的液晶纺丝制备, 为无机纤维力学性能的提升和有机高分子纤维获得更多的功能性提供了可能, 但有机-无机杂化纤维的力学性能还有很大的提升空间, 功能性也亟待拓展。通过强力的键合作用进一步提升力学性能, 在保持力学性能的同时拓宽杂化纤维的应用领域, 实现杂化纤维液晶纺丝的规模化生产, 这些仍然是

未来的研究发展方向。

经过近十年的发展,有机-无机杂化纤维在柔性超级电容器电极材料中的应用仍然停留于基础研究的层面。主流的研究均以石墨烯或 CNT 纤维作为基体,经过有机材料和无机材料的掺杂、复合、杂化,获得具有更高电化学活性和能量存储能力的有机-无机杂化纤维,从而使组装成的纤维超级电容器具有更高的能量密度和功率密度。在这个研究领域中存在着诸多的挑战和可能的发展方向:①以纤维电极组装成的柔性超级电容器,尤其是以导电高分子为活性材料的杂化纤维,器件的比电容、能量密度以及循环稳定性有待提升;②纤维超级电容器比容量、力学性能、弯折性能的计算和测试方法还没有形成规范,存在由于计算方法不合理而导致性能虚高的现象;③尽管杂化纤维电极已经能够小规模地批量生产,但距离大规模的工业化量产还有距离,而且大规模地进行纤维超级电容器的组装仍然是巨大的挑战;④柔性电子器件的发展为柔性储能器件的研究提出了新的要求,具有可折叠和可拉伸性能的纤维超级电容器将成为新的研究潮流,将多种具有不同功能的柔性器件进行一体化整合将成为最具潜力的发展方向。

参考文献 References

- [1] Reinitzer F. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*[J], 1888, 9(1): 421-441.
- [2] Fleischmann E K, Zentel R. *Angewandte Chemie-International Edition* [J], 2013, 52(34): 8810-8827.
- [3] Han Shifang(韩式方). *Mechanics and Engineering*(力学与实践)[J], 2004(03): 39-41.
- [4] Xiang Hengxue(相恒学), Wang Shichao(王世超), Cheng Yanhua(成艳华), et al. *Scientia Sinica Technologica*(中国科学:技术科学)[J], 2014, 44(11): 1137-1144.
- [5] Cheng H K F, Basu T, Sahoo N G, et al. *Polymers*[J], 2012, 4(2): 889-912.
- [6] Ma P C, Siddiqui N A, Marom G, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2010, 41(10): 1345-1367.
- [7] Potts J R, Dreyer D R, Bielawski C W, et al. *Polymer*[J], 2011, 52(1): 5-25.
- [8] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2008, 3(6): 327-331.
- [9] Didane N, Giraud S, Devaux E, et al. *Polymer Degradation and Stability*[J], 2012, 97(12): 2545-2551.
- [10] Dastjerdi R, Mojtahedi M R M, Shostari A M, et al. *Journal of the Textile Institute*[J], 2010, 101(3): 204-213.
- [11] Liang Y, Xia X H, Luo Y S, et al. *Materials Letters*[J], 2007, 61(14-15): 3269-3272.
- [12] Miaudet P, Bartholome C, Derre A, et al. *Polymer*[J], 2007, 48(14): 4068-4074.
- [13] Song W H, Kinloch I A, Windle A H. *Science*[J], 2003, 302(5649): 1363.
- [14] Behabtu N, Lomeda J R, Green M J, et al. *Nature Nanotechnology* [J], 2010, 5(6): 406-411.
- [15] Xu Z, Gao C. *ACS Nano*[J], 2011, 5(4): 2908-2915.
- [16] Zhang Y, Li Y, Ming P, et al. *Advanced Materials*[J], 2016, 28(14): 2834-2839.
- [17] Zeng J, Liu Y, Han D, et al. *Materials Research Express*[J], 2018, 5(4): 045602.
- [18] Du Q, Sun J, Li Y, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 245: 99-106.
- [19] Picken S J, Sikkema D J, Boerstel H, et al. *Liquid Crystals*[J], 2011, 38(11-12): 1591-1605.
- [20] Zhang Ye(张野). *Chemical Technology Market*(化工科技市场)[J], 2010, 33(07): 34-37.
- [21] Li Xia(李霞), Huang Yudong(黄玉东), Jiao Lingyan(矫灵艳). *Polymer Bulletin*(高分子通报)[J], 2004(04): 102-107.
- [22] Wang Jiaming(汪家铭). *Technology & Economics in Petrochemicals*(石油化工技术与经济)[J], 2009, 25(02): 26-31.
- [23] Sikkema D J. *Polymer*[J], 1998, 39(24): 5981-5986.
- [24] Leal A A, Deitzel J M, Gillespie J W. *Composites Science and Technology*[J], 2007, 67(13): 2786-2794.
- [25] Hijirida D H, Do K G, Michal C, et al. *Biophysical Journal*[J], 1996, 71(6): 3442-3447.
- [26] Vollrath F, Knight D P. *Nature*[J], 2001, 410(6828): 541-548.
- [27] Hardy J G, Romer L M, Scheibel T R. *Polymer*[J], 2008, 49(20): 4309-4327.
- [28] Madsen B, Shao Z Z, Vollrath F. *International Journal of Biological Macromolecules*[J], 1999, 24(2-3): 301-306.
- [29] Cao K, Liu Y, Ramakrishna S. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2017, 17(12): 8667-8682.
- [30] Canejo J P, Monge N, Echeverria C, et al. *Liquid Crystals Reviews* [J], 2017, 5(2): 86-110.
- [31] Werbowyj R S, Gray D G. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Letters*[J], 1976, 34(4): 97-103.
- [32] Yamagishi T, Fukuda T, Miyamoto T, et al. *Liquid Crystals*[J], 1991, 10(4): 467-473.
- [33] Chanzy H, Peguy A, Chaunis S, et al. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics* [J], 1980, 18(5): 1137-1144.
- [34] Fernandes S N, Aguirre L E, Pontes R V, et al. *Cellulose*[J], 2016, 23(1): 465-476.
- [35] Godinho M H, Canejo J P, Feio G, et al. *Soft Matter*[J], 2010, 6(23): 5965-5970.
- [36] Miyamoto N, Nakato T. *Israel Journal of Chemistry*[J], 2012, 52(10): 881-894.
- [37] Ericson L M, Fan H, Peng H Q, et al. *Science*[J], 2004, 305(5689): 1447-1450.
- [38] Behabtu N, Young C C, Tsentelovich D E, et al. *Science*[J], 2013, 339(6116): 182-186.

- [39] Zhang S J, Koziol K K K, Kinloch I A, *et al. Small*[J], 2008, 4(8): 1217-1222.
- [40] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al. Science*[J], 2004, 306(5696): 666-669.
- [41] Geim A K, Novoselov K S. *Nature Materials*[J], 2007, 6(3): 183-191.
- [42] Park S, Ruoff R S. *Nature Nanotechnology*[J], 2009, 4(4): 217-224.
- [43] Kim J E, Han T H, Lee S H, *et al. Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2011, 50(13): 3043-3047.
- [44] Kou L, Liu Y J, Zhang C, *et al. Nano-Micro Letters*[J], 2017, 9(51): 1-18.
- [45] Liu Y, Xu Z, Gao W, *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29: 1606794.
- [46] Xu Z, Gao C. *Nature Communications*[J], 2011, 2: 571.
- [47] Xu Z, Zhang Y, Li P, *et al. ACS Nano*[J], 2012, 6(8): 7103-7113.
- [48] Xu Z, Sun H, Zhao X, *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(2): 188-193.
- [49] Xiang C, Young C C, Wang X, *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(33): 4592-4597.
- [50] Xin G, Yao T, Sun H, *et al. Science*[J], 2015, 349(6252): 1083-1087.
- [51] Fang B, Peng L, Xu Z, *et al. ACS Nano*[J], 2015, 9(5): 5214-5222.
- [52] Jalili R, Aminoroaya-Yamini S, Benedetti T M, *et al. Nanoscale*[J], 2016, 8(38): 16862-16867.
- [53] Hou J Y, Zheng Y C, Su Y L, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(40): 13200-13208.
- [54] Tang Y H, Fang L M, Gao P. *Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(23): 8094-8102.
- [55] Kumar S, Dang T D, Arnold F E, *et al. Macromolecules*[J], 2002, 35(24): 9039-9043.
- [56] Deng L B, Young R J, van der Zwaag S, *et al. Polymer*[J], 2010, 51(9): 2033-2039.
- [57] O'Connor I, Hayden H, Coleman J N, *et al. Small*[J], 2009, 5(4): 466-469.
- [58] Hu X Z, Xu Z, Liu Z, *et al. Scientific Reports*[J], 2013, 3: 2374.
- [59] Li Y, Zhu H, Zhu S, *et al. NPG Asia Materials*[J], 2015, 7: e150.
- [60] Kou L, Gao C. *Nanoscale*[J], 2013, 5(10): 4370-4378.
- [61] Liu Z, Xu Z, Hu X, *et al. Macromolecules*[J], 2013, 46(17): 6931-6941.
- [62] Zhao X, Xu Z, Zheng B, *et al. Scientific Reports*[J], 2013, 3: 3164.
- [63] Zhai S, Karahan H E, Wei L, *et al. Energy Storage Materials*[J], 2016, 3: 123-139.
- [64] Yu D, Qian Q, Wei L, *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2015, 44(3): 647-662.
- [65] Guo K, Ma Y, Li H, *et al. Small*[J], 2016, 12(8): 1024-1033.
- [66] Ren J, Xu Q, Li Y G. *Flexible and Printed Electronics*[J], 2018, 3(1): 013001.
- [67] Yu Z, Thomas J. *Advanced Materials*[J], 2014, 26(25): 4279-4285.
- [68] Harrison D, Qiu F, Fyson J, *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2013, 15(29): 12215-12219.
- [69] Chen Q, Meng Y, Hu C, *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 247: 32-39.
- [70] Chen X, Qiu L, Ren J, *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(44): 6436-6441.
- [71] Ren J, Bai W, Guan G, *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(41): 5965-5970.
- [72] Foo C Y, Sumboja A, Tan D J H, *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2014, 4(12): 1400236.
- [73] Bae J, Song M K, Park Y J, *et al. Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2011, 50(7): 1683-1687.
- [74] Daubert J S, Mundy J Z, Parsons G N. *Advanced Materials Interfaces*[J], 2016, 3(21): 1600355.
- [75] Pu X, Li L, Liu M, *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(1): 98-105.
- [76] Chen T, Hao R, Peng H S, *et al. Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2015, 54(2): 618-622.
- [77] Choi C, Lee J M, Kim S H, *et al. Nano Letters*[J], 2016, 16(12): 7677-7684.
- [78] Yuan D M, Li B, Cheng J L, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(30): 11616-11624.
- [79] Meng F C, Zheng L X, Luo S H, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(9): 4397-4403.
- [80] Wen L, Li F, Cheng H M. *Advanced Materials*[J], 2016, 28(22): 4306-4337.
- [81] Snook G A, Kao P, Best A S. *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(1): 1-12.
- [82] Wang K, Meng Q, Zhang Y, *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(10): 1494-1498.
- [83] Ding X, Zhao Y, Hu C, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(31): 12355-12360.
- [84] Meng Y, Jin L, Cai B, *et al. RSC Advances*[J], 2017, 7(61): 38187-38192.
- [85] Meng Y, Zhao Y, Hu C, *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(16): 2326-2331.
- [86] Qu G, Chen J, Li X, *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(19): 3646-3652.
- [87] Li P, Jin Z, Peng L, *et al. Advanced Materials*[J], 2018, 30(18): 1800124.
- [88] Cai S, Huang T, Chen H, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(43): 22489-22494.
- [89] Tong Y L, Xu B, Du X F, *et al. Macromolecular Materials and Engineering*[J], 2018, 303(6): 1700664.