

特约专栏

纤维状超级电容器的发展现状

刘连梅¹, 翁巍², 彭慧胜², 丁辛¹

(1. 东华大学纺织学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

(2. 复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200438)

摘要: 与传统平面型超级电容器的二维结构不同, 纤维状超级电容器具备独特的一维结构, 使它不但具备传统超级电容器的高功率密度、快速充放电和长循环寿命等优势, 还可以满足微型化、集成化和柔性化的可穿戴要求。自纤维状超级电容器问世以来, 为了优化它的性能并促进其能够真正实际应用, 研究人员陆续开展了持续的研究工作。首先介绍了纤维状超级电容器的工作原理, 并讨论了基于不同制备方法构建的平行、缠绕和同轴 3 种结构的纤维状超级电容器, 进而重点根据电极材料的不同对纤维状超级电容器进行了分类比较, 详细讨论了其柔性、稳定性和比电容等相关性能。列举出纤维状超级电容器的几个发展方向, 最后提出了该领域依然存在的问题并给出了它未来的研究方向。

关键词: 纤维状超级电容器; 碳材料; 可穿戴; 储能器件

中图分类号: TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)02-0081-10

The State of the Art in Fiber-Shaped Supercapacitors

LIU Lianmei¹, WENG Wei², PENG Huisheng², DING Xin¹

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(2. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract: Different from the two-dimensional planar structure of conventional supercapacitors (SCs), fiber-shaped supercapacitors (FSCs) have one-dimensional unique format. Therefore, FSCs not only possess high power density, fast charge-discharge, long cycle life, but also meet with the development of the emerging wearable electronics, e. g., miniaturization, integration and flexibility. In order to optimize the performance of the FSCs and promote such energy storage devices to practical use, many efforts have been devoted to FSCs since their advent. This paper gives a review on the status quo of the FSCs. Firstly, the basic principle of the FSCs is introduced. Secondly, the configuration of the FSCs is provided, which is divided into three categories, i. e., parallel, twisted and coaxial design. Thirdly, some typical examples are described and comparison is made on the electrochemical performance, flexibility and stability. Finally, the remained problems and challenges are discussed.

Key words: fiber-shaped supercapacitors (FSCs); carbon material; wearable; energy storage

1 前言

超级电容器, 也称电化学电容器, 是近年来快速发展的一种新型储能器件, 其工作原理是利用电极表面形成的双电层或发生的二维或准二维法拉第反应存储电

能^[1]。超级电容器以其充放电速度快、使用寿命长、温度特性好、绿色环保等特点^[2-4], 受到了广泛关注。研究领域涉及能源、材料、化学及电子器件等, 成为交叉学科的研究热点之一。

随着谷歌眼镜和苹果手表为代表的可穿戴电子产品进入市场, 柔性、可穿戴电子得到了极大的重视和快速发展。越来越多的研究工作致力于开发柔性传感器^[5-8]、柔性驱动器^[9-10]、人造电子皮肤^[11-12]等可穿戴的微型电子器件。因此, 为了实现整个设备的可穿戴性, 对于电子设备不可或缺的储能器件, 要求其具有柔性和可穿戴的特性。传统的超级电容器通常是刚性和平

收稿日期: 2015-07-01

基金项目: 东华大学研究生创新基金; 纤维材料改性国家重点实验室访问基金

第一作者: 刘连梅, 女, 1989 年生, 博士研究生

通讯作者: 丁辛, 男, 1954 年生, 教授, 博士生导师, Email: xding@dhu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.02.01

面状的,无法适用于可穿戴的需求。目前已有大量工作研究平面状的柔性超级电容器^[13-24],例如 Yu Cunjiang 等^[17]以 PDMS 薄膜为基底铺陈单壁碳纳米管溶液制备了柔性单壁碳纳米管薄膜,并用该薄膜电极制备了平面状超级电容器,该超级电容器实现了 52 F/g 的比电容; Maher F. El-Kady 等^[25]结合激光划片技术制备了石墨烯薄膜,该薄膜电导率达 1 738 S/m,利用该薄膜作为电极制备的柔性超级电容器能量密度高达 138 mWh/cm³; Hu Liangbing 等^[26]以普通织物为基底,吸附单壁碳纳米管溶液制备了柔性电极,用该电极组装的超级电容器比容量可达 62 F/g。这些研究工作虽然取得了不错的结果,但是开发出的平面状柔性超级电容器在柔性程度、产品构建的适应程度以及穿戴舒适性上面依然有所不足。正因此,纤维状的柔性超级电容器得到了更多的认可和关注。纤维状结构能够实现三维方向的柔性,能够适应多种多样的产品外观设计,而且可以通过传统的纺织技术制成可穿戴性良好的织物。因此,纤维状的柔性超级电容器是一种适用于可穿戴设备理想的储能器件。

本文将系统介绍纤维状超级电容器的研究进展,主要包括纤维状超级电容的工作原理、构建结构、几类典型的纤维状超级电容器,以及对未来的展望。

2 纤维状超级电容器的工作原理

根据储能机理不同,纤维状超级电容器可分为双电层超级电容器(Electrochemical Double Layer Capacitors, EDLCs)及赝电容超级电容器(Pseudocapacitors)^[27]。两者最大的不同在于,前者是物理静电吸附过程,后者是法拉第过程,是通过电极与溶液界面间的快速氧化还原反应实现的,所以赝电容超级电容器存储的能量一般要高于双电层超级电容器的电容,但是赝电容超级电容器的氧化还原反应具有一定不可逆性,会使得它的循环稳定性变差。实际上各种纤维状超级电容器的电容是同时包含双电层电容和赝电容的,只是两者所占的比例不同。

衡量超级电容器性能的指标一般为比电容、能量密度、功率密度、等效电阻以及循环稳定性等。测试手段一般为循环伏安法以及恒流充放电,并且根据具体情况选择两电极体系和三电极体系来进行测试。其中,电容是表示超级电容器存储电荷能力最重要的参数,一个纤维状超级电容器的总电容(见式 1):

$$\frac{1}{C_{\text{总}}} = \frac{1}{C_{\text{正}}} + \frac{1}{C_{\text{负}}} \quad (1)$$

其中 $C_{\text{正}}$ 、 $C_{\text{负}}$ 是指超级电容器正负电极的电容。不管是正负电极还是整个器件,他们的电容都可以从循环伏安

曲线或者恒流充放电曲线分别计算得到(见式 2 和式 3),即:

$$C = \frac{S}{2Vv} \quad (2)$$

$$C = \frac{2I}{V/t} \quad (3)$$

其中, S 为循环伏安曲线的积分面积, V 为电势窗, v 为循环伏安测试时的扫描速度, I 为恒流充放电测试时的电流, V/t 为充放电曲线的斜率。

对于比电容来说,就是在总电容的基础上,除以质量、长度、面积或者体积。超级电容器的能量密度(E)和功率密度(P)可由式(4)和(5)分别计算得到:

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (4)$$

$$P = \frac{V^2}{4R_e} \quad (5)$$

其中 R_e 是超级电容器的等效串联电阻。

3 纤维状超级电容器的构建结构

超级电容器通常包括两个电极、电解液和隔膜 3 部分,通常是一种三明治结构,如图 1a 所示。构建方法通常是将两片电极正对并用隔膜隔开防止短路,再注入电解液来形成器件。电极作为超级电容器电荷储存/输送的主体,不但能直接决定超级电容器的能量及功率密度,还能直接影响超级电容器的结构形状。例如使用平面状电极进行组装的超级电容器大都也是平面状。通常超级电容器的性能提升、结构形状变化总伴随着电极材料的革新,因此,纤维状超级电容器的实现也取决于纤维状电极的产生。

电极一般包含电化学活性材料和导电材料,如果一种材料既能作为电化学活性材料,又能导电,那么电极可以由一种材料构成。目前,很多材料已经制备成纤维状并且用于纤维状电极,包括金属丝、碳材料纤维、高分子纤维以及复合纤维。这些材料在不同方面均表现出一些优点和缺点,例如,金属丝具有高导电性,这有利于电荷传输,减少内阻和促进电动力学过程。但价格高、密度大,较大的刚性和硬度不利于器件的柔性,并且本身不具有电化学活性,需要结合其他的电化学活性材料。高分子纤维虽然柔性和弹性较好,但其较差的导电性极大地限制了其应用。很多纳米碳材料,例如碳纳米管和石墨烯,由于具有优异的导电性、机械强度、电化学性能和高比表面积,是纤维状器件中最具有应用前景的材料。

好的纤维状电极不但具备良好的电化学性能还具备纺织纤维的特有性能,包括足够的细度、大的长径比、

优异的弯曲性及可拉伸性等,使得纤维状超级电容器的构建结构出现了多样化,包括平行排列型、缠绕型以及同轴型,如图1b~d^[28]。

图1b为纤维状平行排列超级电容器的示意图,一般为两根平行纤维电极放置在薄基底上来实现组装,这种结构的纤维状超级电容器更容易实现集成,可以将多根纤维进行串并联,使得超级电容器满足特定的功率密度和能量密度需求。缺点在于它脱离不了基板的支撑,限制了它的应用领域。

相比之下,缠绕型超级电容器就不需要衬底,它是由两个纤维电极缠绕在一起构建而成,如图1c所示。其中,两个纤维状的电极可以分别制备,凝胶电解质可以渗透进两个电极间的空隙中,避免短路。通过此种方法制备的超级电容器呈现出典型的一维结构,可以更容易地织制成织物,或者嵌入现有的面料/纺织品中作为可穿戴式的能量存储单元。这种结构的缺点在于两个电极的直接接触面积有限,内阻通常也较大,并且缠绕螺距也会影响表面积。

事实证明,制备同轴结构的纤维状超级电容器在构造上的一个突破。如图1d,同轴结构比缠绕结构拥有更好的整体性。与此同时,表现出一系列纤维状超级电容器的优势。与平行和缠绕结构的纤维状超级电容器中电极放置不同,同轴结构的纤维状超级电容器呈现为皮芯结构,从内到外依次包括内电极、电解质和隔膜、外电极。同轴结构的纤维状超级电容器对制备技术的要求较高,器件按照不同组分材料的排列顺序,由内向外一层一层制成。

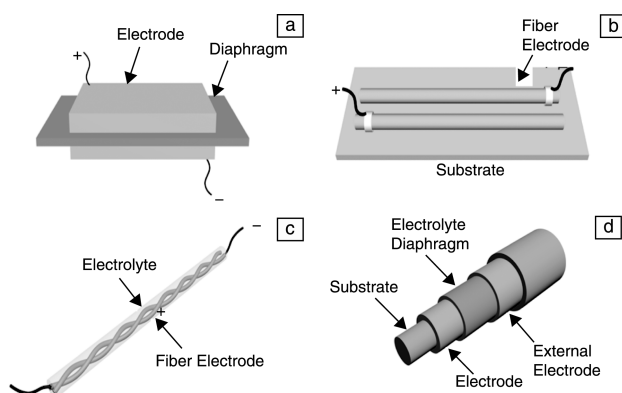


图1 传统平面型超级电容器结构示意图(a),纤维状超级电容器构建结构:平行排列型(b)、缠绕型(c)以及同轴型(d)^[28]

Fig. 1 Schematic illustration of a conventional 2D planar supercapacitor (a), and three typical device configurations of fiber-shaped SCs: two parallel fibers (b); two twisted fibers (c); single coaxial fiber (d)^[28]

对于纤维状超级电容器来说,为了实现整体的柔性及可穿戴性,大部分组装时避开使用传统的水系电解液,而选择固态凝胶电解液,其中非挥发性酸(如 H_2SO_4 或 H_3PO_4)与聚乙烯醇(PVA)混合体系使用最为广泛。随着凝胶电解液的使用,隔膜也变得可以省略。

虽然纤维状超级电容器具有3种构建结构,但是不管对于何种结构,基础的都是纤维状电极。下面按照纤维状电极是基于非导电纤维还是导电纤维来介绍一些典型的纤维状超级电容器。

4 基于非导电纤维的纤维状超级电容器

非导电纤维一般为聚酯(PET)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和芳纶(Kevlar)纤维等。非导电纤维作为基底是利用这些纤维良好的机械性能,包括强力和弹性等。为了提高这些非导电纤维基底的电导性,通常会在纤维表面镀上金属(例如喷金^[29]),或者缠绕上其他活性物质(例如CNTs^[30])。

Joonho Bae等^[29]利用Au涂层PMMA纤维及芳纶纤维作为基底,再用水热法在纤维上生长了ZnO纳米线作为活性物质形成电极,然后将负载了纳米线的芳纶纤维与同样负载了ZnO纳米线的PMMA纤维缠绕,如图2所示,最后使用1 M KNO_3 为电解液,比电容为 $0.21 \text{ mF}/\text{cm}^2$ ($0.01 \text{ mF}/\text{cm}$)。虽然该纤维状超级电容器性能不是特别好,并且此种制备方法容易使正负电极接触从而短路,但它无疑推动了纤维状超级电容器的发展。

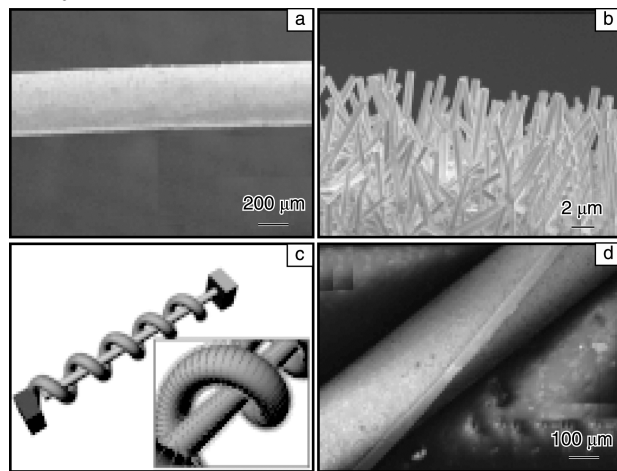


图2 ZnO纳米线包覆喷金PMMA纤维(a),放大图(b),纤维状超级电容器组装示意图(c),器件局部放大图(d)

Fig. 2 Low-resolution SEM image of a gold-coated plastic wire covered with ZnO NW arrays (a); higher-magnification SEM image of the plastic wire, showing arrays of NWs (b); a fiber-based supercapacitor (c); low-resolution SEM image of fiber supercapacitors (d)

Zhibin Yang 等^[30]利用 PDMS 纤维作为基底外包取向碳纳米管薄膜,制备了纤维状超级电容器电极材料,并组装成同轴型超级电容器器件,制备方法如图 3 所示,器件按照内电极、电解液和隔膜、外电极的顺序,由内向外一层一层制成。该同轴结构纤维状超级电容器的内阻明显比缠绕结构小,并且最高比电容达 19.2 F/g ,大大高于缠绕结构的比电容 4.5 F/g ^[31],电容值提高的原因在于同轴结构具有较大的外电极与电解质的接触面积。

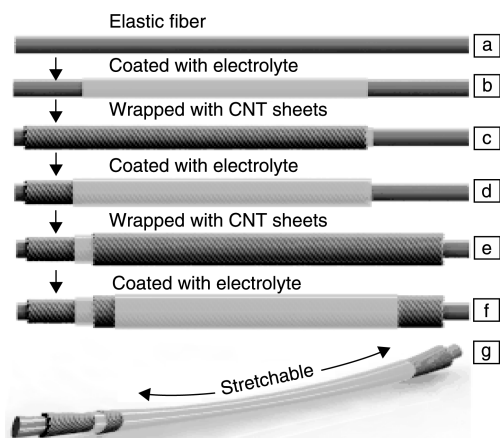


图 3 同轴型纤维状超级电容器制备示意图

Fig. 3 Illustration to the fabrication of a highly stretchable, fiber-shaped supercapacitor with a coaxial structure

5 基于导电纤维的纤维状超级电容器

导电纤维一般为金属丝或者碳材料制备的纤维等,其中金属丝包括 Au, Pt, Ni 和不锈钢丝等。碳材料本身就可以通过湿法纺丝、干法纺丝等技术实现纤维结构,例如碳纳米管纤维以及石墨烯纤维等,这些纤维具有良好的柔韧性以及导电性能,从而直接实现电极与集流体合二为一的作用,但是单纯的碳材料作为电极在比电容方面无法做到大的突破,所以继而出现了金属氧化物和导电聚合物与碳材料复合的情况。

5.1 基于金属丝的纤维状超级电容器

5.1.1 Ni 丝

Yongping Fu 等^[32]利用 Ni 丝作为基底,通过简单的浸渍墨水的过程,将墨水中的碳颗粒吸附于 Ni 丝表面作为活性物质,再利用一根绝缘纤维包裹住其中的一个电极,最后平行封装于一个塑料管中。该纤维状超级电容器不但具有良好的弯曲柔韧性,在充放电 15 000 次后,电化学性能依然保持稳定,比电容约为 15 mF/cm^2 。

Hao Wu 等^[33]以螺旋 Ni 丝为基底制备了纤维状超级电容器,制备流程如图 4 所示,首先将 Ni 丝沿着 Fe 棒缠绕成螺旋状,再以螺旋 Ni 丝为基底生长 ZnCo_2O_4 纳

米阵列,最后利用 PVA/KOH 为凝胶电解质组装成同轴纤维状超级电容器器件,能量密度为 76 mWh/kg ,功率密度为 1.9 W/kg 。

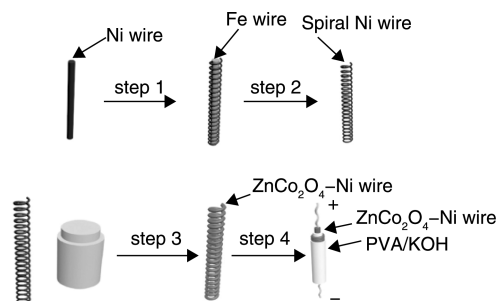


图 4 以 Ni 丝为基底制备同轴纤维状超级电容器流程图

Fig. 4 Schematic illustration for designing of highly flexible coaxial fiber supercapacitors based on Ni wire

5.1.2 不锈钢丝

David Harrison 等^[34]利用不锈钢丝作为基底,同样选择墨水作为活性物质制备了纤维状电极,在涂覆了凝胶电解质的纤维电极上再包覆一层活性碳材料作为另一个电极,组装为同轴型的纤维状超级电容器器件,如图 5 所示,最终实现了比电容为 3.18 mF/cm^2 (0.1 mF/cm)。

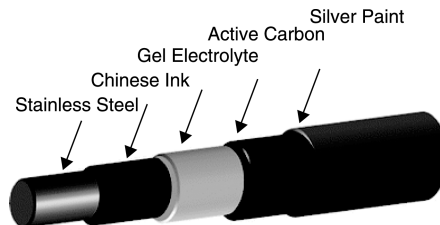


图 5 同轴型纤维状超级电容器组装示意图

Fig. 5 Schematic of four coating layers on a 50 mm stainless steel wire

Yongping Fu 等^[35]同样利用不锈钢丝作为基底,通过阳极电沉积上导电聚合物 PANI 作为纤维状超级电容器电极,最后在水系电解液 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中测试出最大比电容为 41 mF/cm^2 。

5.1.3 其他金属丝

为了改善纤维状超级电容器器件比电容较小的问题, Yingru Li 等^[36]利用石墨烯大的比表面积,大的电导率以及良好的机械性能,在 Au 线上电镀石墨烯,制备出纤维状超级电容器的电极,并最终组装成平行纤维状超级电容器器件,测试性能比容量达 6.49 mF/cm^2 (0.102 mF/cm)。

Jae Ah Lee 等^[37]利用 PEDOT 这种导电聚合物与多壁碳纳米管(MWCNT)薄膜阵列合股加捻制备出一种复合纱线,为了进一步提高该纱线的机械和导电性能,他

们又将加捻纱线与 Pt 纤维进行合股作为电极材料, 如图 6 所示, 最后利用该电极组装成平行态的柔性纤维状

超级电容器器件, 体积比电容达到 179 F/cm^3 , 并且可以进行超快的充放电。

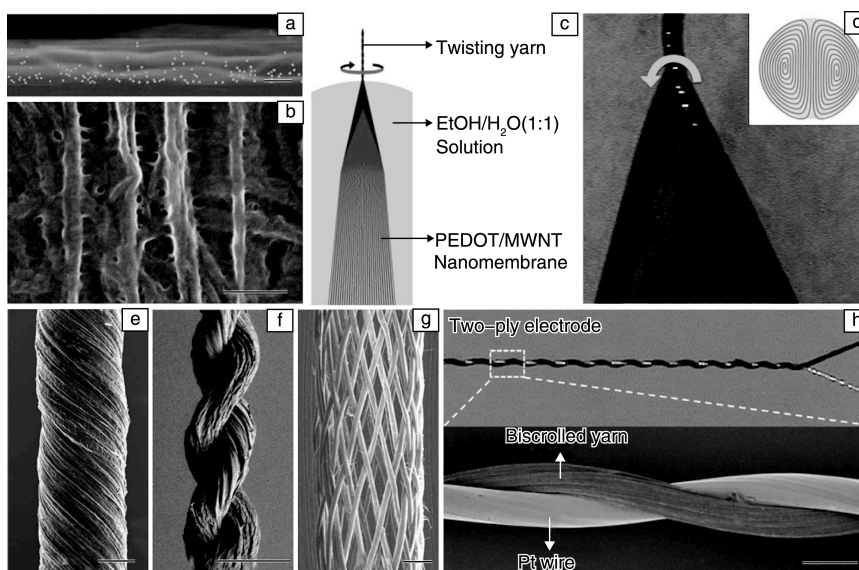


图 6 PEDOT/MWNT 复合纱线电极示意图

Fig. 6 The biserialled method, precursors and derived structures for PEDOT/MWNT yarns

Zenan Yu 等^[38]用铜丝在高热的情况下生长出 CuO 纳米线, 再在纳米线上磁控溅射上 AuPd 形成导电电极, 为了进一步提高该电极的电化学性能, 最后在电极表面电沉积了一层 MnO_2 , 制备流程如图 7 所示, 最终组装为同轴型纤维状超级电容器储能器件, 示意图如图 8 所示。该电极材料在 1 M KOH 电解液中, 扫速为

5 mV/s 的循环伏安法三电极测试体系中, 所测比电容为 1376 F/g , 最终组装的同轴型纤维状超级电容器器件具有极好的柔韧性以及电化学性能, 功率密度高达 0.55 mWh/cm^3 , 能量密度高达 413 mWh/cm^3 , 同时在充放电 5 000 次以后, 比电容依然保持 99%。

以上所提金属基底虽然电导率与机械性能优良, 但

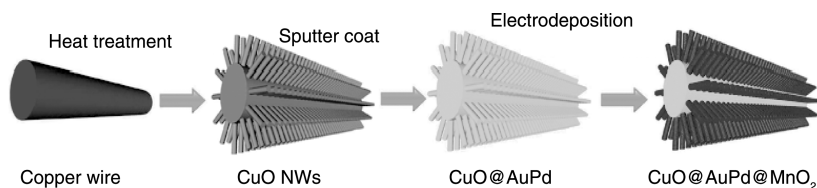


图 7 制备 CuO@AuPd@MnO_2 复合电极示意图

Fig. 7 Schematic illustration showing the fabrication process of CuO@AuPd@MnO_2 NWs

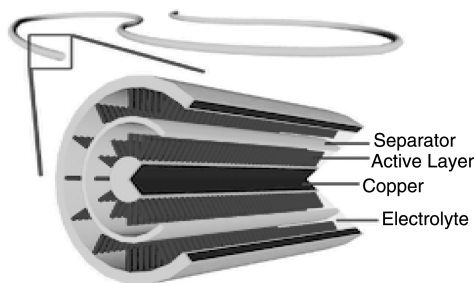


图 8 CuO@AuPd@MnO_2 纤维作电极构建的同轴器件示意图

Fig. 8 Schematic diagram of coaxial supercapacitor built by CuO@AuPd@MnO_2 which as electrode

是刚性较大, 体型较笨重, 而碳材料本身就具有良好的机械性能和较高的电导率, 并且密度很小, 从而可以实现替代基底的作用。

5.2 基于碳材料的纤维状超级电容器

5.2.1 纯碳材料

碳材料直接作为纤维状超级电容器电极的两大类代表分别是碳纳米管纤维和石墨烯纤维。碳纳米管由于自身优异的机械性能和优良的电学性能, 被广泛用作纤维状超级电容器的电极材料。Xuli Chen 等^[39]直接利用取向碳纳米管纤维作为电极, 再结合凝胶电解质、取向碳纳米管薄膜, 组装成同轴型纤维状超级电容器, 制备流

程类似 Zhibin Yang 课题组^[30], 只是这里没有使用 PDMS 基底。尽管这是一次全新的尝试, 但是比电容方面稍显单薄。为了进一步提高电极性能, 课题组的 Jing Ren 等^[40]又在取向碳管纤维上结合了有序介孔碳, 结合了多壁碳纳米管的导电性和介孔碳的大比表面积, 使得电极材料性能有了明显提高。

由于单壁碳纳米管具有更高的比表面积和更好的电导率, 它同样被用来作为纤维状超级电容器电极材料, Qinghai Meng 等^[41]利用纺丝技术, 用壳聚糖包裹单壁碳纳米管, 再将壳聚糖在高温下碳化成活性炭, 从而得到了比表面积很大且具有很多中孔结构的复合电极, 最终组装成平行结构的纤维状超级电容器储能器件, 相比于未经碳化的电极材料, 性能有了很大提高。

除了碳纳米管以外, 石墨烯在纤维状超级电容器电极领域也占据一席之地。Yuning Meng 等^[42]用水热法制备了石墨烯纤维, 为了进一步提高该纤维的比表面积和电导率, 又在该纤维表面电镀了三维石墨烯片层形成了核-鞘结构的电极材料, 最后组装成缠绕型纤维状超级电容器器件, 虽然比电容只有 1.7 mF/cm , 但是该石墨烯电极材料具有良好的机械性能, 不但能够弯曲还能实现大角度的折叠且不损伤自身性能。为了提高石墨烯材料的电导率, Liang Kou 等^[43]利用特别的喷丝头结合湿法纺丝技术制备出 CMC 聚合电解质包裹的石墨烯纤维, 如图 9 所示, 有了 CMC 的包裹不但可以防止组装时发生的短路, 而且也给离子扩散提供了通道, 利用这种技术他们又在内层纺丝液中添加了碳纳米管纤维, 从而制备了复合纤维电极材料, 性能有了很大改善, 比电容达 177 mF/cm^2 。有了聚合物的保护, 机械性能也得到质的飞跃, 在弯曲 1 000 次以后比电容仍然能维持较高水平。

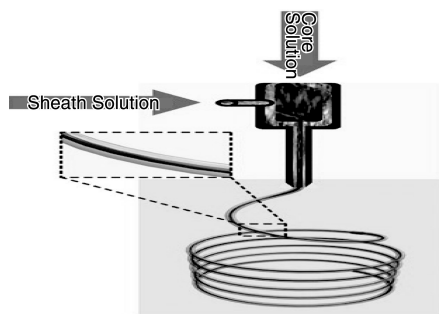


图 9 核-鞘结构纺丝示意图

Fig. 9 Schematic illustration showing the spinning process

5.2.2 碳材料/金属氧化物复合

金属氧化物如 MnO_2 、 RuO_2 、 Bi_2O_3 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等, 由于能发生可逆的氧化还原反应, 与碳材料复合, 能显著提高电极材料的电容值。 MnO_2 价格低廉, 使得它的

使用变得广泛, 例如 Jing Ren 等^[44]通过电化学聚合的方法, 将 MnO_2 电沉积于碳纳米管纤维表面, 所得电极即可制备纤维状化学电池也可制备纤维状超级电容器。通过电化学聚合能够在碳材料表面沉积不同的金属氧化物, 例如 NiO 、 Co_3O_4 ^[45], 除了电沉积也有通过先制备金属氧化物颗粒, 并将其分散于 PVA 溶液中, 再涂覆于碳材料表面形成复合纤维电极的方法^[46]。

Karthikeyan Gopalsamy 等^[47]先用水热法合成了 Bi_2O_3 纳米颗粒, 再将一定数量的 Bi_2O_3 与一定浓度的氧化石墨烯溶液混合, 用湿法纺丝技术制备出 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ 复合纤维, 再将其还原得到 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 复合纤维, 最后将该纤维作为电极材料组装成平行状纤维超级电容器, 测试比电容达 17.3 mF/cm^2 。

Junwu Xiao 等^[48]在碳纤维表面制备了 NiCo_2S_4 纳米线, 如想进一步提高性能, 也可继续在该纤维表面电镀其他活性物质, 如图 10。最终 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 复合电极性能最优, 在 4 mA/cm^2 的大电流充放电情况下得到了 2.86 F/cm^2 。

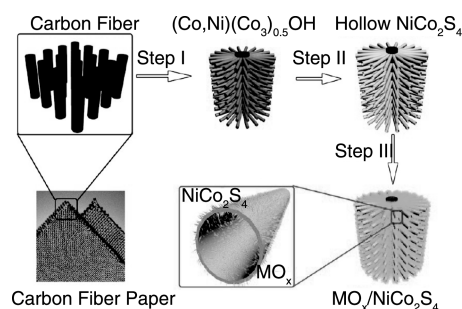


图 10 制备 $(\text{MO}_x)/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 复合电极流程图

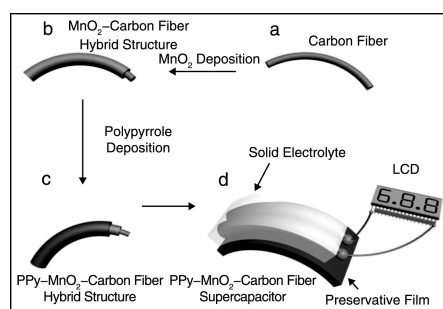
Fig. 10 Flow chart of the hierarchically structured composite electrodes of electroactive materials $(\text{MO}_x)/\text{NiCo}_2\text{S}_4$

5.2.3 碳材料/导电聚合物复合

导电聚合物包括聚苯胺 (PANI)、聚吡咯 (PPy)、聚噻吩 (PTh) 及其衍生物^[49], 它们具备很大的理论电容, 并且和碳材料可以形成协同作用, 使得电极同时具有大的比表面积和有效的电荷传输通道, 从而赋予超级电容器良好的电化学性能, 所以常与碳材料复合来优化超级电容器的性能。

Jiayou Tao 等^[50]在电镀了 MnO_2 的碳纤维表面又沉积了一层聚吡咯, 如图 11 所示, 有了导电聚吡咯的加入, 不但可以减缓 MnO_2 在酸系电解液中的腐蚀, 还可以与 MnO_2 形成导电通路, 有助于离子的转移, 对比于不添加聚吡咯的情况, 性能有了很大提高, 最终组装成平行状纤维超级电容器, 体积比电容达 69.3 F/cm^3 。

Zhenbo Cai 等^[31]通过简单的电化学聚合, 在取向碳纳米管纤维表层引入聚苯胺, 最后制备了缠绕型纤维状

图 11 制备 PPy-MnO₂-CF 纤维状超级电容器流程图Fig. 11 Fabrication process of PPy-MnO₂-CF supercapacitors

超级电容器，比电容是单纯碳管的数倍。同样的，Kai Wang 等^[51]用化学原位聚合法在碳纳米管纤维表面制备了聚苯胺，也得到了比较不错的性能。

6 纤维状超级电容器的发展方向

除了提高纤维状超级电容器的电化学性能，另有一些有趣的发展方向。其中与能量转化器件集成、织制成织物或编入织物、智能变色以及可拉伸超级电容器是纤维状超级电容器的几个主要发展方向。

6.1 与能量转化器件集成

单个纤维状超级电容器具有良好的柔韧性，使得它与其他储能器件集成成为可能，又由于单个纤维器件能量密度以及功率密度有所限制，使得集成多个纤维器件成为必要，所以陆续出现了多种多样的纤维状集成器件。Joonho Bae 等^[52]在 2011 年将染料敏化太阳能电池、纳米发电机和超级电容器集成在一根纤维上制备出了集成器件，使得该纤维同时具备能量转换和储存的功能，紧接着许多研究团队紧跟其后，制备了多种纤维状集成器件，原理都是利用太阳能电池部分作为能量收集部分，超级电容器作为储能部分。对于太阳能电池部分又分为两大类，分别是染料敏化太阳能电池和聚合物太阳能电池，下面就分别阐述这两种太阳能电池和超级电容器集成的器件代表。

6.1.1 染料敏化太阳能电池和超级电容器集成器件

染料敏化太阳能电池作为第 3 代光伏器件的代表，具备光电转换效率高、制备工艺简单以及成本低廉等特点，成为集成器件中理想的光能采集器件。首次尝试制备的纤维状集成器件就是将染料敏化太阳能电池和超级电容器集成得到的^[52]，他们先在合成纤维表面涂层金作为共用电极，再在纤维表面生长 ZnO 纳米线阵列，最后将石墨烯作为另一电极缠绕在共用电极上，该集成器件利用了电极材料本身的优势，例如石墨烯的透明性、导电性和高比表面积，ZnO 较高的比表面积来吸附染料

和存储电量，并且与纳米发电机能够良好的匹配，最终器件的光电转换效率为 0.02%，超级电容器的比容量为 0.4 mF/cm² (~0.025 mF/cm)。虽然该集成器件性能差强人意，但这一全新的概念为后续研究工作奠定了基础。

为了提高集成器件的性能，人们做了很多努力，例如 Zhibin Yang 等^[53]将 Ti 丝用 TiO₂ 纳米阵列修饰作为共用电极，再用碳纳米管薄膜分别缠绕在共用电极 Ti 丝上，作为两元件的另外一个电极。在光电转换过程中，N719 染料敏化二氧化钛纳米管将光能转换为电能，并同时储存在超级电容器中，结构如图 12 所示。该器件光电转换效率达到了 2.73%，能量储存效率为 75.7%，电容器的容量为 0.156 mF/cm (3.32 mF/cm²)，功率密度为 0.013 mW/cm (0.27 mW/cm²)，与之前的工作相比有了大幅度的提高。

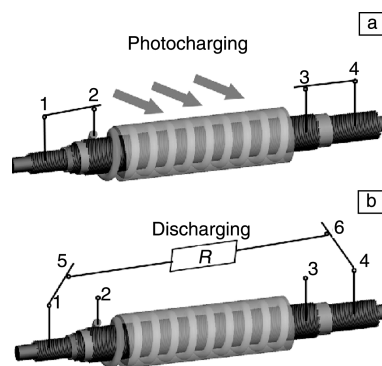


图 12 集成器件充放电示意图：(a) 光充电，(b) 放电

Fig. 12 Schematic illustrations of the photocharging (a) and discharging (b) processes of the self-powering energy fiber

6.1.2 聚合物太阳能电池和超级电容器集成器件

作为另一类具有前景的光电转换器件，聚合物太阳能电池用空穴传输层和电子传输层取代染料敏化太阳能电池的电解液，因此具有全固态的特点，对全固态集成器件的巨大需求引发了基于聚合物电池集成器件的研究。例如 Zhitao Zhang 等^[54]将 TiO₂ 纳米管修饰的 Ti 丝作为电子收集层，再将 P3HT/PCBM 均匀的涂于 TiO₂ 表面作为活性层，最后在活性层表面再沾涂上空穴传输材料，碳纳米管薄膜作为对电极包裹在空穴传输层上，结构如图 13 所示。

该集成器件的聚合物太阳能电池的光电转换效率为 1.01%，电容器的长度比容为 0.077 mF/cm。最终获得 0.82% 的总能量转换效率。值得注意的是，当 TiO₂ 管阵列的高度在 1.8 μm 时，电子和空穴的传输性能更优异，并且该全固态器件具有极好的柔韧性，在弯曲成不同形状的情况下性能保持稳定，并且在弯曲 1 000 个循环

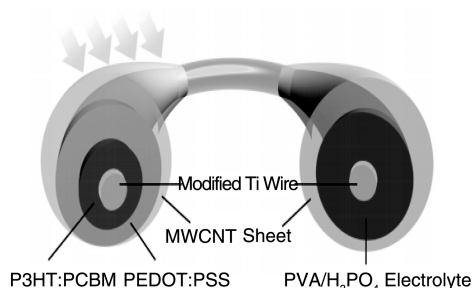


图 13 集成纤维状能源器件示意图

Fig. 13 Schematic illustration of the structure of all-solid-state, coaxial and integrated fiber device. The left and right sections correspond to the polymer solar cell and electrochemical supercapacitor parts, respectively

后, 光电转换和储存效率的衰减小于 10%。

6.2 织制成织物或编入织物

纤维是织物组成的基本单元, 如果将能源器件做成了纤维状, 并且具备柔韧性和可编织性, 那么将其与织物相结合或者直接制备织物将不再是难事。例如文献[37]就将纤维状超级电容器织入手套和织物中, 如图 14 所示。Shaowu Pan 等^[55]利用碳纳米管纤维做基底制备了织物状超级电容器, 如图 15 所示, 该织物状超级

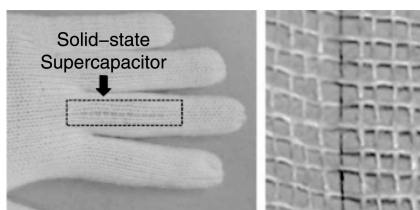


图 14 纤维状超级电容器编入手套中

Fig. 14 Weaving into a glove (the yarn supercapacitor was 5 cm long)

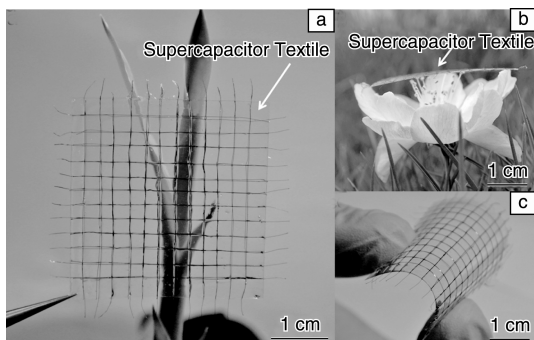


图 15 纤维状超级电容器织制成织物: (a) 透明超级带容器织物照片, (b) 被柔软的花朵支撑起来的超级电容器织物照片, (c) 弯曲后无损坏的超级电容器织物

Fig. 15 Textile is woven by fiber supercapacitor: (a) photograph of a transparent supercapacitor textile, (b) photograph of a supercapacitor textile being lifted up by a tender flower, (c) photograph of a supercapacitor textile being curved without damage

电容器可以经受一定的形变而不影响电化学性能。在经历 200 次弯曲后, 织物状电容器能够保持 96.4% 的比容量。纤维状能源器件设计的初衷是满足可穿戴电子设备的需求, 将其与织物结合真正意义上实现了可穿戴, 拓宽了其在可穿戴、生物医药和抗菌织物等方面的应用领域。

6.3 智能变色超级电容器

“变色”这种特性很少会和电容器联系在一起。尽管由电场导致的变色(电致变色)、磁场导致的变色(磁致变色)、溶剂导致的变色(溶致变色)在过去的若干年内都已经被深入研究, 但是它们的应用很少扩展到能源器件方面, 智能变色电容器填补了这个空白。例如 Xuli Chen^[56]等利用聚苯胺(PANI)的电致变色特性和赝电容特性, 制备了智能变色的超级电容器。当超级电容器被充电到 1 V 时, 正极被完全氧化为全醌式, 显示蓝色; 在 0.5 V 时, 电极材料被部分氧化, 为双醌式, 显示绿色; 当放电至 0 V 时, 电极材料被还原为全苯式为主, 因此显示淡黄绿色, 如图 16。

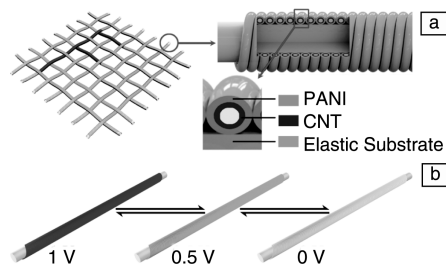


图 16 电致变色织物演示图

Fig. 16 Schematic illustration of the structure and display function of the electrochromic, wearable fiber-shaped supercapacitor.

此外, 该纤维状电致变色器件还具有很好的可编织性, 能够织入织物, 作为显示元件, 如图 17 所示。

6.4 可拉伸超级电容器

在实际可穿戴应用中, 拉伸性能是不可或缺的考虑因素。让纤维状超级电容器具有可拉伸性, 有很高的应用价值。由于通常的纤维电极, 无论是金属丝、碳纳米管纤维还是石墨烯纤维大都弹性较差, 而常见的弹性纤维又缺乏导电性。通过结构上的设计, Zhibin Yang 等^[30]解决了拉伸性和导电性之间的矛盾, 他们制备的器件一方面继承了附着其上的纤维状电容器的储能性能, 另一方面利用附加的可拉伸基底而赋予了整个器件具备良好的可拉伸性, 提供了制备弹性超级电容器的思路。此外 Ye Zhang 等^[57]制备出螺旋状纤维基底, 也实现了器件的可拉伸性, 并能够在不损害其导电性和结构完整性的情况下承受 300% 的应变。

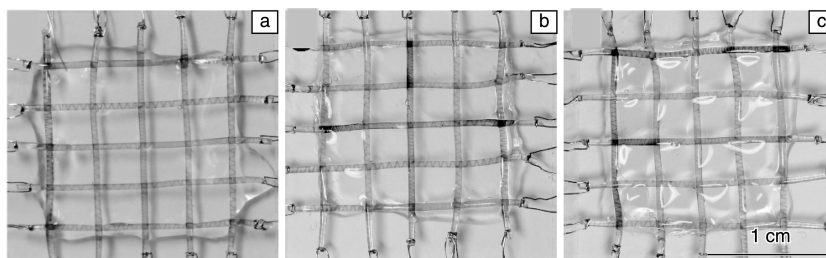


图 17 织物状显示元件

Fig. 17 Energy storage textile woven from electrochromic fiber-shaped supercapacitors during the charge-discharge process

7 结 语

纤维状超级电容器以其独特的优势吸引了广泛的关注，柔性、微型化、可编织、可穿戴等特点使它在可穿戴、便携式智能纺织品领域显示出巨大的应用潜力。尽管纤维状超级电容器在结构、电极材料以及应用等方面已经取得了诸多进展，但仍面临一些挑战，限制着它们的实际应用。

(1)能量密度低。目前所制备的纤维状超级电容器的能量密度远不如电池，电极直接影响着纤维状能源器件的性能，因此，在满足柔韧性以及可编织性的前提下须提高比容量等性能。电极材料必须具有较大的比表面积，以利于增大电极和电解液的接触面积，从而提高其储能能力，目前报道的纤维状超级电容器最高质量比容量约为 300 F g^{-1} 左右，而平面状超级电容器比容量已经接近 3000 F g^{-1} 。若要实现纤维状能源器件的大规模应用，必须进一步提高超级电容器的性能，从这一角度来看，发展高效的纤维状电极，并使其结合不同材料的优势，对于提高纤维状超级电容器的性能来说具有至关重要。

(2)电解液方面。目前大部分纤维状超级电容器的电解液是采用 PVA 做为凝胶部分，但它限制了电解液的电导率、电压窗口以及使用寿命。因此，开发安全优质的新型固态电解液，对于纤维状超级电容器来说具有现实性意义。

(3)结构方面。目前大多数纤维状超级电容器电极材料结构选择为对称型，这样限制了纤维状超级电容的电压窗口，能量密度不能满足使用要求，所以开发电极材料不对称型结构的纤维状超级电容器是提高性能的主流。

(4)评估的标准化。纤维状超级电容器性能的测试没有标准化，不同测试手段得到的数据缺乏可比性。

(5)稳定性。考虑到纤维状超级电容器的实际应用，稳定性是必须被慎重考虑的因素之一。制备工艺将直接影响器件的稳定性，进而决定器件的使用效果和寿命。然而，制备过程的精确和标准化仍然是现阶段构建纤维状超级电容器面临的巨大挑战之一。例如，电解液的厚薄，太薄或不均匀的电解液层将导致电容器的两极直接接触，导致短路从而使器件无法正常工作。诸如此

类的工艺控制问题在器件构建过程中非常常见，因此也是值得开展深入研究的方向之一。

(6)安全性。对于可穿戴应用来说，安全性将是用户最为关注的问题之一。纤维状超级电容器使用的电解液大多具有腐蚀性，有些电极材料甚至具有毒性，因此在使用前需要严格的封装。此外，产品的回收在之前也极少被关注。考虑器件的未来发展，提高器件的安全性将是未来的努力方向之一。

(7)批量化生产。批量化生产是纤维状器件未来发展面临的巨大挑战，它涉及许多问题，包括提高单根纤维电极的性能，优化制备工艺，改善器件的稳定性和安全性等等。此外，如何将纤维状器件编织成织物，尤其是利用成熟的纺织工艺实现这一目标仍然是目前纤维状能源器件领域面临的重要挑战之一。因此，这也将是今后纤维状能源器件领域发展的重要方向。

综上所述，尽管目前纤维状超级电容器仍然处于实验室研发阶段，但是目前前沿的研究成果已经预示了它们在不远的将来实现产业化的巨大潜力。有理由相信，在不远的将来它会出现于人们的日常生活中，使我们的生活变得更加方便与快捷。

参考文献 References

- [1] Conway B E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* [M]. Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] K Tz R, Carlen M. *Electrochimica Acta* [J], 2000, 45(15): 2483-98.
- [3] Sarangapani S, Tilak B, Chen C P. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1996, 143(11): 3791-9.
- [4] Miller J R, Burke A F. *The Electrochemical Society Interface* [J], 2008, 17(1): 53.
- [5] Goubault C, Jop P, Fermigier M, et al. *Physical Review Letters*, [J], 2003, 91(26).
- [6] Parikh K, Cattanaach K, Rao R, et al. *Sensors & Actuators B Chemical* [J], 2006, 113(1): 55-63.
- [7] Sun Y, Wang H H. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 90(21): 213107-3.
- [8] Wang Y, Yang R, Shi Z, et al. *Acs Nano* [J], 2011, 5(5): 3645-50.

- [9] Koo I M, Jung K, Koo J C, *et al.* *IEEE Transactions on Robotics* [J], 2008, 24(3): 549–58.
- [10] Zhang J F, Yang C J, Chen Y, *et al.* *Mechatronics* [J], 2008, 18(8): 448–57.
- [11] Brohem C A, Silva Cardeal L B D, Tiago M, *et al.* *Pigment Cell & Melanoma Research* [J], 2011, 24(1): 35–50.
- [12] Cannata G, Maggiali M, Metta G, *et al.* *An Embedded Artificial Skin for Humanoid Robots* [C]// Multisensor Fusion and Integration for Intelligent Systems, 2008. MFI 2008. IEEE International Conference on. IEEE, 2008: 434–438.
- [13] Chen P C, Shen G, Shi Y, *et al.* *Acs Nano* [J], 2010, 4(8): 4 403–11.
- [14] Tamilarasan P, Ramaprabhu S. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2014, 148(1–2): 48–56.
- [15] Wu Z S, Winter A, Chen L, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2012, 24(37): 5 130–5.
- [16] Yu C, Ma P, Zhou X, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6(20): 17 937–43.
- [17] Yu C, Masarapu C, Rong J, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2009, 21(47): 4 793–7.
- [18] Niu Z, Dong H, Zhu B, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2013, 25(7): 1 058–64.
- [19] Xie Y Z, Liu Y, Zhao Y D, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2(24): 9 142–9.
- [20] Weng Z, Su Y, Wang D W, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2011, 1(5): 917–22.
- [21] Lu X, Zhai T, Zhang X, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2012, 24(7): 938–44.
- [22] Choi B G, Hong J, Hong W H, *et al.* *ACS Nano* [J], 2011, 5(9): 7 205–13.
- [23] Kang Y J, Chung H, Han C H, *et al.* *Nanotechnology* [J], 2012, 23(6): 123–33.
- [24] Wang K, Zhao P, Zhou X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2011, 21(41): 16 373–8.
- [25] El-Kady M F, Strong V, Dubin S, *et al.* *Science* [J], 2012, 335(6074): 1 326–30.
- [26] Hu L, Pasta M, Mantia F L, *et al.* *Nano Letters* [J], 2010, 10(2): 708–14.
- [27] Zhang Y, Feng H, Wu X, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2009, 34(11): 4 889–99.
- [28] Yu D, Qian Q, Wei L, *et al.* *Chemical Society Reviews* [J], 2015, 44(3): 647–62.
- [29] Bae J, Song M K, Park Y J, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2011, 50(7): 1 683–7.
- [30] Yang Z, Deng J, Chen X, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2013, 52(50): 13 453–7.
- [31] Cai Z, Li L, Ren J, *et al.* *J Mater Chem A* [J], 2012, 1(2): 258–61.
- [32] Fu Y, Cai X, Wu H, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2012, 24(42): 5 713–8.
- [33] Wu H, Lou Z, Yang H, *et al.* *Nanoscale* [J], 2015, 7(5): 1 921–6.
- [34] Harrison D, Qiu F, Fyson J, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2013, 15(29): 12 215–9.
- [35] Fu Y, Wu H, Ye S, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2013, 6(3): 805–12.
- [36] Li Y, Sheng K, Yuan W, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2013, 49(3): 291–3.
- [37] Lee J A, Shin M K, Kim S H, *et al.* *Nature Communications* [J], 2013, 4(3): 1 970.
- [38] Yu Z, Thomas J. *Advanced Materials* [J], 2014, 26(25): 4 279–85.
- [39] Chen X, Qiu L, Ren J, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2013, 25(44): 6 436–41.
- [40] Ren J, Bai W, Guan G, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2013, 25(41): 5 965–70.
- [41] Meng Q, Wu H, Meng Y, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2014, 26(24): 4 100–6.
- [42] Meng Y, Zhao Y, Hu C, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2013, 25(16): 2 326–31.
- [43] Kou L, Huang T, Zheng B, *et al.* *Nature Communications* [J], 2014, 5(6183): 536–8.
- [44] Ren J, Li L, Chen C, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2013, 25(8): 1 155–9.
- [45] Su F, Lv X, Miao M. *Small* [J], 2014, 11(7): 854–61.
- [46] Su F, Miao M. *Nanotechnology* [J], 2014, 25(13): 135 401.
- [47] Gopalsamy K, Xu Z, Zheng B, *et al.* *Nanoscale* [J], 2014, 6(15): 8 595–600.
- [48] Xiao J, Wan L, Yang S, *et al.* *Nano Letters* [J], 2014, 14(2): 831–8.
- [49] Snook G A, Kao P, Best A S. *Journal of Power Sources* [J], 2011, 196(1): 1–12.
- [50] Tao J, Liu N, Ma W, *et al.* *Scientific Reports* [J], 2013, 3(7459): 2 268.
- [51] Wang K, Meng Q, Zhang Y, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2013, 25(10): 1 494–8.
- [52] Bae J, Park Y J, Lee M, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2011, 23(30): 3 446–9.
- [53] Yang Z, Deng J, Sun H, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2014, 26(41): 7 038.
- [54] Zhang Z, Chen X, Chen P, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2014, 26(3): 466–70.
- [55] Pan S, Lin H, Deng J, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2015, 5(4): 1 401 438–44.
- [56] Chen X, Lin H, Deng J, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2014, 26(48): 8 126–32.
- [57] Zhang Y, Bai W, Cheng X, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2014, 53(52): 14 564–8.

(编辑 盖少飞)