

特约专栏

基于碳纤维的柔性超级电容器

麻伍军, 陈少华, 朱美芳

(东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 随着轻质、柔性、甚至可穿戴电子设备的快速发展, 为其提供能源的储能系统也需要向柔性和高效方向发展。其中, 纤维状柔性超级电容器由于具有高的功率密度、快的充放电速率、较好的柔性和可编织性、质轻、成本低及环境友好等优点而被认为是最有前途的候选者之一。碳材料具有优良的导电性、较高的比表面积、良好的耐腐蚀性和较低的密度, 在常规超级电容器的发展过程中起到了不可替代的作用。同时, 柔性超级电容器的快速发展也得益于碳材料研究的不断进步。因此, 基于碳纤维的超级电容器得到了越来越多的关注和广泛的研究。主要综述了基于碳纤维(包括碳纤维、碳纳米管纤维和石墨烯纤维)柔性超级电容器的研究进展, 重点对国内外的一些代表性研究工作进行了介绍和探讨。最后, 提出了碳纤维超级电容器研究过程中存在的问题并对未来的研究方向与发展趋势进行了预测和展望。

关键词: 碳纤维; 碳纳米管纤维; 石墨烯纤维; 纤维状超级电容器

中图分类号: TQ127.1⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)02-0118-09

Carbon-Based Fibers for Flexible Supercapacitor

MA Wujun, CHEN Shaohua, ZHU Meifang

(College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: With the rapid development of lightweight, flexible and even wearable electronic devices, flexible and highly efficient energy storage devices are needed for their counterpart energy-storage systems. Among different sources, fiber shaped supercapacitors have been considered as one of the most promising candidates because of their significant advantages in power and energy densities, and unique properties of being flexible and weaveable, lightweight, low-cost, and environmentally friendly compared with current energy storage devices. Carbon materials with excellent electrical conductivity, high specific surface area, good corrosion resistance and low density play an irreplaceable role in the development of conventional supercapacitors and the rapid development of flexible supercapacitors also thanks to the advance of carbon materials. Therefore, carbon-based fiber shaped supercapacitors attracted increasing research attention. In this article, we review the recent research progress on carbon-based fiber shaped supercapacitor, including carbon fiber, carbon nanotube fiber and graphene fiber. Finally, we discuss the current challenges and further research trends of the carbon-based fiber shaped supercapacitor.

Key words: carbon fiber; CNT fiber; graphene fiber; fiber-shaped supercapacitor

1 前言

随着科学技术的进步和人们物质文化水平的提高, 可穿戴及便携式电子产品(包括可卷曲显示器, 电子纸, 可穿戴个人多媒体系统等)受到了极大的欢迎^[1]。因此, 与之对应的柔性并且轻便的储能装置将有很大的市

场需求。柔性超级电容器具有超高的功率密度、极快的充放电速率、好的柔性和韧性及超长的循环寿命等优点, 将会有很大的发展潜力。

纤维通常指纵向尺寸与横向尺寸之比至少大于 10, 且截面积小于 0.05 mm² 的材料, 是材料的一大应用形式。与粉末相比, 纤维具有更好的连续性; 与膜材料相比, 它具有更好的柔性、更大的比表面积和更好的加工灵活性。有机和无机纤维均可通过编织、打结、缝纫等手段加工成二维甚至三维的柔性轻质材料, 广泛应用于日常生活、交通运输、工业生产、航空航天和国防安全等领域。可穿戴电子器件的出现使发展纤维状超级电容

收稿日期: 2015-09-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51273040)

第一作者: 麻伍军, 男, 1984 年生, 博士研究生

通讯作者: 朱美芳, 女, 1965 年生, 教授, 博士生导师, Email: zmf@dhua.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.02.05

器成为了必须要开展的工作。碳材料(如活性炭、碳纳米管、石墨烯等)具有优良的导电性、较高的比表面积、良好的耐腐蚀性和较低的密度,在常规超级电容器的发展过程中起到了不可替代的作用,柔性超级电容器的快速发展也得益于碳材料研究的不断进步^[2]。因此,基于碳纤维的超级电容器得到了越来越多的关注。本文主要综述了基于碳纤维(包括碳纤维、碳纳米管纤维和石墨烯纤维)柔性超级电容器的研究进展。重点对国内外的一些代表性的研究工作进行了介绍和探讨。最后,提出了碳纤维超级电容器研究过程中存在的问题并对未来的研究方向与发展趋势进行了预测和展望。

2 碳纤维柔性超级电容器

2.1 碳纤维超级电容器

碳纤维是一类具有纤维形态,含碳量高于90%,性能优异的碳材料,具有石墨微晶结构,由内部沿纤维轴取向的石墨层构成^[3]。根据原丝前驱体不同,碳纤维主要分为聚丙烯腈基碳纤维、沥青基碳纤维以及人造丝碳纤维3大类。碳纤维具有突出的力学性能,包括高的拉伸强度和模量、低比重以及突出的电学与热导属性。此外,碳纤维还具有热膨胀系数低、耐高温特性以及化学稳定性。因此,碳纤维可以作为超级电容器的电极材料。

由于碳纤维的结构致密,比表面积较小,直接将其作为电极材料电化学性能较差。可以经过活化或表面处理来提高其比表面积,从而提高其电化学性能。Zhou等^[4]使用简单的酸氧化法得到了多孔核-壳结构的碳纤维,并以此纤维为电极材料, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ 为电解液制备了柔性纤维状电化学电容器,比电容为 $20.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$),经过3000次充放电循环,该电容器容量仍能保持为原容量的96%。

碳纤维也可以作为承载其他活性材料的载体,通过在其表面生长具有更高活性的材料(如,石墨烯、碳纳米管、过渡金属氧化物、导电高分子等)来提高电极的电化学活性,从而制备高性能的复合电极。

Chen等^[5]采用微波等离子增强CVD法在碳纤维表面生长碳纳米管,得到了具有较大比表面积的复合电极,制备的电化学电容器在 $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 中的电压可以达到2V,比电容高达 $210 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,能量密度为 $27.8 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,循环10000次后比电容衰减约10%。

Zou等^[6]将PAN基碳纤维作为纤维电极基底,使用墨水纳米碳作为活性层,制备了柔性纤维状电化学电容器,其面积比电容为 $11.9 \sim 19.5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$,能量密度为 $1.76 \times 10^{-6} \sim 2.70 \times 10^{-6} \text{ Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$,功率密度为 $9.07 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,

且具有优异的循环稳定性。

Wang等^[7]首先采用乙醇火焰合成法在碳纤维导电织物表面生长碳纳米颗粒层,再用电化学沉积一层 MnO_2 纳米棒得到复合电极,以 $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 为固态电解液制备了柔性全固态电化学电容器,能量密度为 $4.8 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (功率密度为 $14 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$),在10000次循环后容量保有值为97.3%,所得电容器具有很好的柔性和韧性,在不同的弯曲条件下均保持很好的电化学稳定性。之后,他们又通过受限化学沉积法在碳纤维上直接生长纳米 MnO_2 ,得到碳/ MnO_2 核-壳纤维。采用此纤维制备的柔性超级电容器具有很好的电化学性能,如好的倍率电容,扫描速率可以达到 $20 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$,体积电容为 $2.5 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$,能量密度为 $2.2 \times 10^{-4} \text{ Wh} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[8]。Shen等^[9]在碳纤维表面生长 ZnCo_2O_4 纳米束,得到的电容为 $650 \text{ mF} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Gao等^[10]采用导电包裹法在碳纤维/ MnO_2 复合纤维表面沉积一层聚吡咯,聚吡咯的加入不但提高了电极的电导率,而且起到了防止 MnO_2 被酸性电解液腐蚀的作用。用此纤维制备的纤维状电化学电容器的容量为 $69.3 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$,能量密度为 $6.16 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$,电化学性能有较大提高。Zhou等^[11]通过在碳纤维织物上设计并生长 $\text{WO}_{3-x}@\text{Au}@\text{MnO}_2$ 核-壳纳米线,制备了柔性电化学电容器,比电容高达 $1195 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $0.75 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$),循环5000次后基本保持不变,能量密度为 $78.1 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (功率密度为 $30.6 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$),组装的器件可以点亮LED达20min。

Chen等^[12]通过在碳纤维布上直接电化学聚合制备聚苯胺纳米线,并以此作为柔性电极,获得的电化学电容器的质量电容高达 $1079 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,面积电容为 $1.8 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$,能量密度为 $100.9 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,功率密度为 $12.1 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$,且在各种弯曲状态下性能保持稳定。

Lu等^[13]将经氢处理的 TiO_2 生长在碳纤维织物表面上作为核来支撑 MnO_2 和碳壳制备得到了具有很好电化学性能的非对称超级电容器。由于具有高的电导率和较大的比表面积, $\text{H-TiO}_2@\text{MnO}_2$ 和 $\text{H-TiO}_2@\text{C}$ 电极的最大质量电容分别达到了 $449.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $253.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,扫描速率都为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由这两种电极组成的非对称超级电容器的电压可以扩展到1.8V。在扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,质量电容和体积电容分别达到了 $141.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.71 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。并且,由于活性材料直接长在碳纤维织物上,因此所得到的电极具有很好的柔性。Wang等^[14]在碳纤维织物上生长 $\text{ZnO}@\text{MnO}_2$ 和 RGO,然后以 $\text{ZnO}@\text{MnO}_2$ 为负极, RGO 为正极, LiCl/PVA 为电解液,制备了非对称超级电容器,此电容器的电压窗口为1.8V,体积电容为 $0.52 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ (电流为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

由于具有高的力学强度且已实现工业化生产, 基于碳纤维的超级电容器得到了快速发展。但是也存在一些问题, 如碳纤维本身的电容性能还较差; 纤维表面沉积的活性物质的量还较低。

2.2 碳纳米管纤维超级电容器

碳纳米管纤维由沿纤维轴取向且高度堆积的碳纳米管组成, 是碳纤维中另一个重要成员。其制备方法主要有两种, 分别为湿法纺丝和干法纺丝, 其中干法纺丝又分为可纺阵列纺丝法和直接气相沉积纺丝法, 两者均使用气相沉积法合成碳纳米管。由于其独特的一维纳米结构带来的高比表面积和优异的电学、力学和热学性质, 取向碳纳米管纤维被认为是极具潜力的纤维状电极材料。通过在碳纳米管中引入过渡金属氧化物、导电高分子、其他碳纳米材料等制备复合纤维, 进一步提高其性能^[15]。

Dalton 等^[16]首次实现了将碳纳米管纤维组装成全固态柔性线状超级电容器, 并且将其编入织物中, 如图 1 所示。具体的实施方案是: 首先将两根纤维分别浸在 PVA/H₃PO₄ 电解液中, 干燥后将两根纤维相互缠绕在一起, 然后再涂一层电解液。得到的超级电容器的比容量和能量密度分别为 5 F · g⁻¹ 和 0.6 Wh · kg⁻¹, 且充放电 1 200 圈后仍保持着较好的容量。

Baughman 等^[17]以 HCl 为凝固浴, 采用湿法纺丝法制备了不含高聚物的碳纳米管纤维, 所得纤维的电导率为 5 S · cm⁻¹, 经退火处理后电导率进一步提高到 140 S · cm⁻¹。采用三电极法在液态电解液中测试了退火前后纤维的电化学性能, 电容值分别为 48 和 100 F · g⁻¹。将此纤维组装成固态电容器后其电容值为 7 F · g⁻¹。Wallace 等^[18]以透明质酸为分散剂, HNO₃ 为凝固浴得到了电导率高达 537 S · cm⁻¹ 的碳纳米管纤维, 采用三电极法测得其电容值为 44 F · g⁻¹。Kim 等^[19]以 DNA 为凝固浴进一步提高了纤维的电导率 (560 S · cm⁻¹), 且电容值达到了 60 F · g⁻¹。

Zheng 等^[20]通过电化学活化 (即采用循环伏安法在 0~

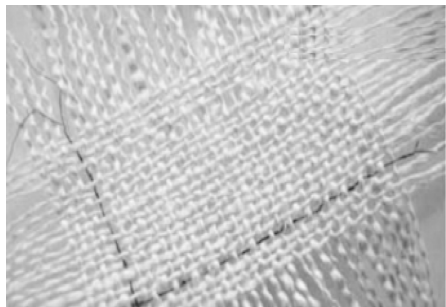


图 1 包含两个垂直方向编织的碳纳米管纤维超级电容器的织物照片

Fig. 1 Photograph of a textile containing two nanotube-fibre supercapacitors woven in orthogonal directions.

1.5 V 范围扫描 100 次), 提高了碳纳米管纤维的润湿性, 使得电容器的性能得到提高, 如在 Na₂SO₄ 溶液中活化后其电容由 2.6 F · g⁻¹ 提高到 52 F · g⁻¹; 在 H₂SO₄ 溶液中活化后其电容得到了进一步的提高, 达到了 95 F · g⁻¹。

通过在取向碳纳米管纤维中复合电化学活性物质, 也可以大幅提高比容量。基于这一思路, 多种无机纳米粒子和导电高分子都被用于同取向碳纳米管纤维复合制备复合纤维。

为了进一步提高纤维的多孔结构从而提高其比表面积, 可以将具有多孔结构的碳材料加入到碳纳米管纤维中。如 Peng 等^[21]将高度有序的介孔碳加入到纤维中, 得到取向碳纳米管/介孔碳复合纤维, 以复合纤维为两极相互缠绕制备线状超级电容器, 比容量达到 39.7 mF · cm⁻² (1.91 mF · cm⁻¹), 能量密度 1.77 × 10⁻⁶ Wh · cm⁻² (8.50 × 10⁻⁸ Wh · cm⁻¹)。经过 500 个充放电循环, 该电容器容量仍能保持为原容量的 87%。Wei 等^[22]首先制备了壳聚糖/碳纳米管纤维, 再经高温碳化得到了活性炭/碳纳米管复合纤维, 所得纤维具有丰富的介孔, 有利于电荷的传递和储存。其电容值为 48.5 F · cm⁻³ 或 74.6 F · g⁻¹ (扫描速率为 2 mV · s⁻¹), 能量密度达到了 3.7 mWh · cm⁻³ (功率密度为 45.7 mW · cm⁻³), 且 10 000 次充放电循环后其容量保持了原容量的 98.5%。另外 Peng 等^[23]还采用双向卷曲法将氧化石墨烯加入到碳纳米管纤维中, 制得取向碳纳米管/氧化石墨烯复合纤维。氧化石墨烯片层均匀分布在取向碳纳米管纤维的内部和表面。将两根复合纤维涂覆 PVA/H₃PO₄ 电解液, 干燥后缠绕起来制成的电容器, 其比容为 31.50 F · g⁻¹ (或 4.97 mF · cm⁻² 或 0.027 mF · cm⁻¹, 电流密度为 0.04 A · g⁻¹), 与纯碳纳米管纤维相比, 其比容有大幅度的提高, 且 5 000 个充放电循环后其电化学性能没有明显的变化。另外值得注意的是在引入石墨烯后复合纤维的力学强度得到了较大的提高, 克服了引入介孔碳会造成复合纤维力学性能下降的缺点, 为制备可穿戴储能设备提供了可能。

过渡金属氧化物具有高的能量密度, 将其加入到碳纳米管纤维中能够提高纤维的电化学性能。Peng 等^[24]通过电化学沉积法在碳纳米管纤维表面生长 MnO₂, 得到复合纤维, 将两根复合纤维缠绕在一起形成线状超级电容器, 面积比容达到了 3.57 mF · cm⁻², 能量密度达 35.74 mWh · cm⁻³, 功率密度为 2.43 W · cm⁻³。Kim 等^[25]首先制备了具有内孔结构的碳纳米管纤维, 再在纤维上电化学沉积 MnO₂ 得到复合纤维, 其体积容量为 25.4 F · cm⁻³ (扫描速率为 10 mV · s⁻¹), 能量密度和功率密度分别为 3.52 mWh · cm⁻³ 和 127 mW · cm⁻³, 且具

有很好的韧性, 在 90° 下弯曲 1 000 次其容量没有明显的变化。Miao 等^[26] 分别制备了碳纳米管纤维和碳纳米管/ MnO_2 复合纤维, 然后将其组装成非对称的超级电容器, 其电势窗口扩展到 2 V, 能量密度达到了 $42.0 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (功率密度为 $483.7 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

导电高分子易于合成且电化学性能优异, 因此也常被用来与取向碳纳米管纤维复合, 制备高性能的线状超级电容器。Peng 等^[27] 通过电化学沉积在碳纳米管纤维上原位聚合苯胺, 得到了碳纳米管/聚苯胺复合纤维, 由此纤维制备的超级电容器, 具有高达 $274 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $263 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的比电容, 且具有很好的柔性和机械稳定性, 弯曲 50 次后其比容量只减少了 3%。Miao 等^[28] 通过原位聚合在碳纳米管纤维表面沉积聚苯胺纳米线, 制备了碳纳米管/聚苯胺复合纤维, 由此纤维制备的超级电容器的面积比电容为 $38 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Kim 等^[29] 通过

一种改进的双向卷曲技术来制备碳纳米管复合纤维, 如图 2 所示, 将数百层 3, 4-聚乙炔二噻吩 (PEDOT) 导电聚合物浸润的取向碳纳米管膜, 卷成一根直径约 $20 \mu\text{m}$ 的复合纤维, 再与一根金属纤维缠绕, 金属纤维作为集流体有助于提高功率输出密度。以这种复合纤维制备的电容器具有高能量密度、高功率密度与优异充放电性能, 其体积比电容达到了 $179 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, 面积比电容达 $73 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下), 且其放电电流随着扫描速率的增加而线性增大, 在液态电解质和固态电解质中可分别达到 $\sim 80 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $\sim 20 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。同时这种线状超级电容器同时具有高柔性和稳定性。对于整个器件而言, 其功率密度高达 $40 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$, 能量密度为 $1.4 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$, 甚至超过了一些商用化学电容器的性能, 显示了基于高效碳纤维活性电极的柔性纤维电化学电容器具有良好的发展潜力。

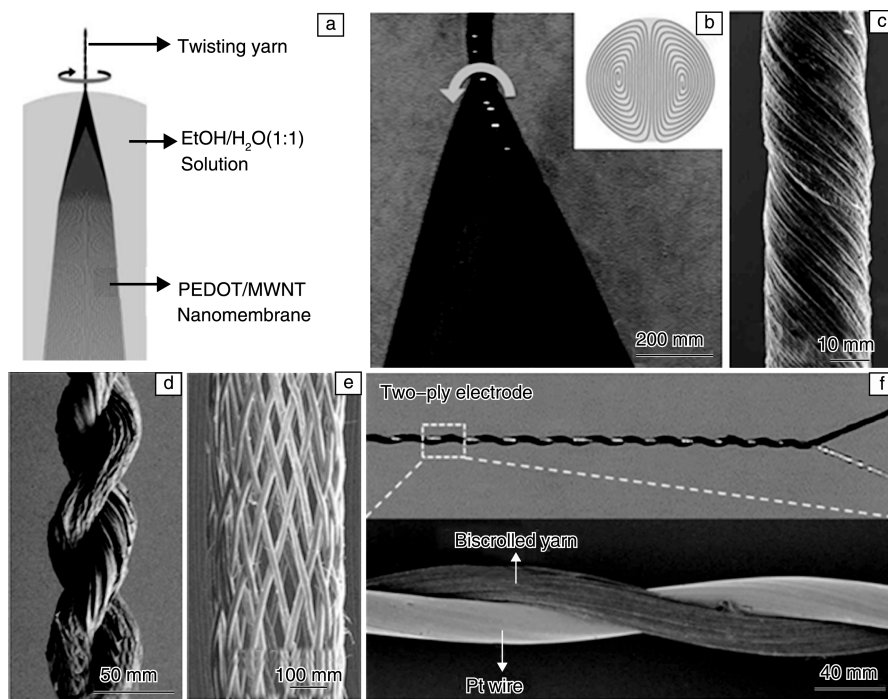


图 2 PEDOT/MWNT 加捻纱制备示意图 (a), 加捻过程的光学显微镜照片 (b), 加捻纱的 SEM 照片 (c), 两个加捻纱互相缠绕在一起的 SEM 照片 (d), 由 32 根加捻纱编织的织物的 SEM 照片 (e), 一根 PEDOT/MWNT 加捻纱与一根 25 mm 粗的 Pt 丝缠绕在一起的 SEM 照片 (f)

Fig. 2 Schematic illustration showing the fabrication of a biscrolled PEDOT/MWNT yarn (a), optical microscope image of the spinning wedge (b), SEM image of a biscrolled yarn (c), SEM image of two PEDOT/MWNT yarns plied together (d), SEM image of a braided structure containing 32 biscrolled yarns (e), SEM image of a PEDOT/MWNT biscrolled yarn that is plied with a 25 mm Pt wire (f)

通常情况下, 线状超级电容器都是由两根纤维状电极互相缠绕制备而成的, 器件在使用过程中可能被反复弯曲, 造成两根电极间的分离, 使得电容器性能降低。为了解决上述问题, Peng 等^[30] 开发了具有同轴结构的

线状超级电容器。其制备过程如图 3 所示, 首先将一根碳纳米管纤维浸在聚合物电解液中, 聚合物电解液在纤维表面形成一层隔离层, 然后将碳纳米管膜包裹在制备好的纤维表面形成同轴结构, 最后再将制备好的器件浸

在聚合物电解液中, 以确保整个器件都被电解液包裹住。该器件以取向碳纳米管纤维和取向碳纳米管膜分别作为电容器两极, 使电极形成三明治结构, 即内层碳纳米管纤维, 外层缠绕碳纳米管膜, 电解液夹在两极之间。与广泛使用的缠绕结构相比, 同轴结构电容器的界面更稳定, 两极与电解液的接触面积更大, 从而降低了界面电阻, 使这种电容器的最大比容达到了 $59 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $29 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相比纯碳纳米管纤维缠绕结构的 $4.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 有了大幅提高。Lee 等^[31]也制备了共轴单纤维基柔性纤维电化学电容器, 采用 MWCNT 包覆的碳微纤维束作为核电极, 碳纳米纤维纸作为外电极, 比电容达到 $6.3 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($86.8 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$), 在功率密度为 $13.7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($189.4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 时, 能量密度为 $0.7 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($9.8 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-2}$)。另外, 此电容器具有很好的韧性, 在 180° 下弯曲 100 次后其容量保有率为 97.2%, 在 10% 的伸长状态下拉伸 75 次, 其容量只降低了 20%, 而且把它打结或编织到织物中其容量基本上保持不变。该工作同时为我们提供了一种制备可伸展储能设备的方法。

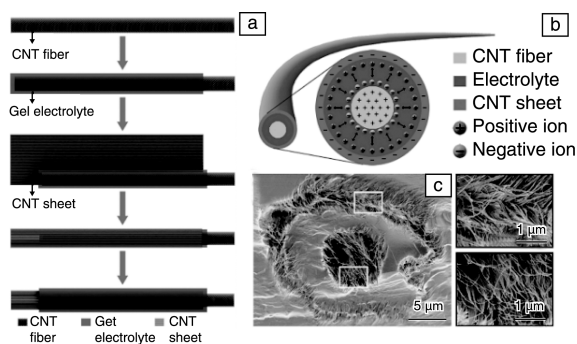


图 3 同轴超级电容器纤维的制备过程示意图 (a); 同轴超级电容器纤维截面和机理示意图 (b); 截面的 SEM 照片 (c), 右边照片为 (c) 方框的放大

Fig. 3 Schematic illustration of the fabrication of a coaxial EDLC fiber (a); schematic illustration to both the cross-sectional structure and mechanism for coaxial EDLC fiber (b); SEM images for a cross section, the right images are amplification of block, respectively (c)

在实际使用过程中, 线状电容器被编制成柔性电子织物, 在弯曲或拉伸过程中可能产生变形乃至断裂, 这极大地限制了线状超级电容器的应用。最近, Peng 等^[32]制备了可拉伸线状超级电容器。其制备过程如图 4 所示, 首先在弹性纤维表面涂一层聚合物电解液, 然后覆盖一层碳纳米管薄膜, 再涂一层电解液, 再覆盖一层碳纳米管薄膜, 最后涂一层电解液, 得到具有可伸缩性的超级电容器。该电容器具有高的柔性、拉伸强度、力学、热学稳定性。线状电容器经

过 100 次被拉伸至 175% 后, 仍保持了 $\sim 18 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容。Chou 等^[33]也开发了一种制备可拉伸超级电容器的方法, 首先他们制备了碳纳米管纤维超级电容器; 然后取一根具有很好弹性的氨纶纤维, 在氨纶纤维表面涂一层聚二甲基硅氧烷, 防止氨纶纤维被 H_2SO_4 腐蚀, 将此复合纤维拉伸 100%; 最后把电容器粘在经过预拉伸的复合纤维上, 干燥 24 h, 得到具有可伸缩性的电容器。值得注意的是电容器经在拉伸状态下的电化学性能比在自然状态下更好, 面积电容达到了 $4.63 \sim 4.99 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

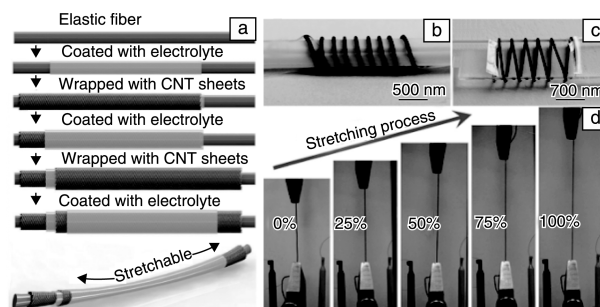


图 4 具有高伸缩性纤维状超级电容器的制备过程示意图 (a), 两个纤维状超级电容器缠绕在不同形状的基底上 (b~c), 不同应变下纤维状超级电容器的图片 (d)

Fig. 4 Illustration of the fabrication of a highly stretchable, fiber-shaped supercapacitor (a), photographs of two fiber-shaped supercapacitors being wound on different shapes of substrates (b~c), photograph of the fiber shaped supercapacitor with different strains (d)

基于碳纳米管纤维的超级电容器得到了快速的发展, 但是还存在一些问题, 如碳纳米管及碳纳米管阵列的制备成本还较高; 碳纳米管纤维的制备工艺还较复杂, 无法实现工业化生产。

2.3 石墨烯纤维超级电容器

石墨烯超高的比表面积和良好的导电性为其在储能领域的应用奠定了基础。石墨烯纤维制备的超级电容器具有柔性好、可弯曲的优势, 可以编织成织物制备可穿戴的器件。

然而, 在石墨烯纤维的制备过程中, 石墨烯片层之间会产生 $\pi-\pi$ 相互作用, 导致不可逆的团聚, 使其很难达到理论的比表面积值和电导率, 无法最大程度地发挥其作为超级电容器电极材料的性能。因此, 对石墨烯纤维进行结构设计, 制备具有多孔结构, 大比表面积的石墨烯纤维成为其超级电容器应用的重要课题。Wallance 等^[34]以丙酮为凝固浴, 采用湿法纺丝制备了具有多孔结构的石墨烯纤维, 其比表面积高达 $2210 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 并将其编织成织物, 用于制备超级电容器,

所得电容器电容值达 $409 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$), 且具有很好的倍率性, 当电流密度达到 $100 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其比电容还有 $56 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Li 等^[35]制备了具有多孔结构的石墨烯带, 用此带制备的电容器的比电容为 $208.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($78.3 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 或 $3.12 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-1}$), 且具有很好的柔性, 将其编织到手套中, 其电化学性质没有变化。Zhu 等^[36]采用非液晶法制备了石墨烯纤维, 如图 5 所示。由于在制备过程中克服了部分 $\pi-\pi$ 相互作用, 减少了石墨烯片层之间的堆积, 形成了多孔结构。由此

纤维制备的电容器的电容值为 $39.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)。在测试的过程中, 他们发现了一种简单有效提高电容器比电容的方法, 即在电化学性能测试前, 将石墨烯纤维在 6 M KOH 中浸泡 10 min , 其电化学性能得到了大幅提高, 比电容达到 $185 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $226 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ (电流密度为 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$), 能量密度为 $5.76 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (功率密度为 $47.3 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$), 此电容器具有很好的韧性, 可以编织到织物中, 且充电后能够点亮 LED 灯。

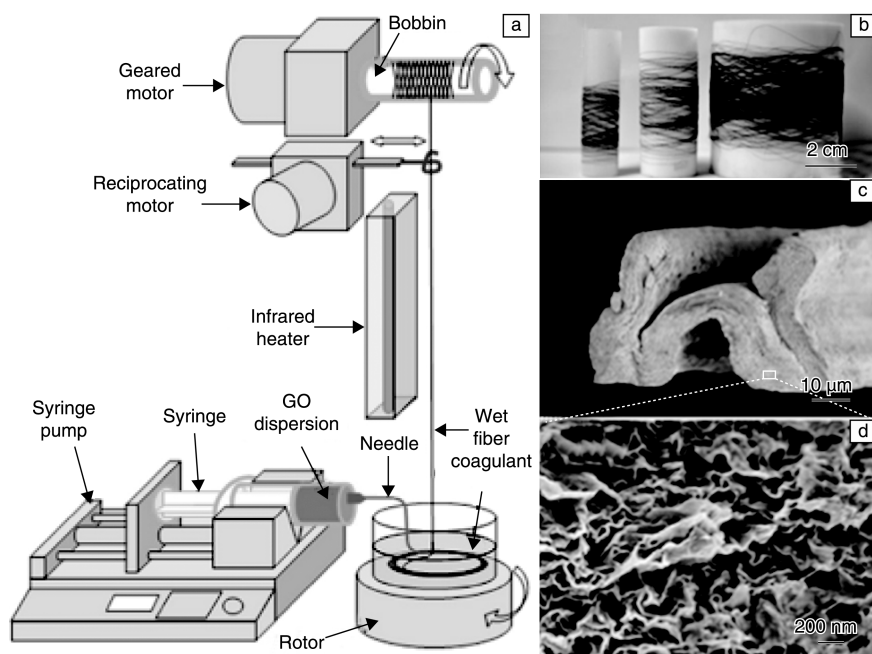


图 5 湿法纺丝过程示意图(a), 卷绕在不同直径管子上的 GO 纤维的光学照片(b), 非液晶纺丝得到的多孔纤维的 SEM 照片(c~d)

Fig. 5 Schematic illustration of the wet-spinning process (a), photograph of the NLC-spun GO fibers collected onto bobbins of different diameter (b), SEM images of the cross-section of RGO fibers prepared by NLC (c~d)

Qu 等^[37]制备了具有核壳结构的石墨烯纤维, 致密的石墨烯纤维为核, 电化学电离得到的三维多孔石墨烯为壳, 如图 6 所示。用此纤维制作的超级电容器的电容值达 $25 \sim 40 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。CNT 因其优越的导电性和较大的比表面积在很多领域均有应用, 将其与石墨烯复合, 制备复合纤维超级电容器也是众多研究者的研究重点。Dai 等^[38]通过化学气相沉积法, 在石墨烯纤维上生长碳纳米管得到复合纤维, 再将由此纤维编织成的织物组装成电容器, 其比电容为 $0.98 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。Gao 等^[39]利用同轴湿法纺丝技术得到具有核壳结构的纤维, 如图 7 所示。其中石墨烯和碳纳米管组成核, 聚电解质-羟甲基纤维素钠组成壳。所得纤维制备的超级电容器的比电容为 $269 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 能

量密度为 $5.91 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Dai 等^[40]制备的石墨烯-碳纳米管复合纤维可用作制备超级电容器, 也可将复合纤维编织成柔性织物用来制备超级电容器, 所制得电容器电容值高达 $200.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 高出石墨烯基超级电容器和碳管基超级电容器的电容值。Liu 等^[41]采用未氧化的少壁碳纳米管为添加组分制备了碳纳米管/石墨烯复合纤维, 所制备的超级电容器的比电容为 $38.8 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, 能量密度为 $3.4 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

MnO_2 因其环保性、低成本和储量丰富的特点, 被认为是具有非常前景的超级电容器电极材料, 用 MnO_2 对石墨烯纤维修饰能够提高纤维的电化学性能。Zhu 等^[42]采用石墨烯拉丝成型法得到了纯石墨烯纤维, 其电容值为 $1.4 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在其表面沉积 MnO_2 后, 其电容值提高到

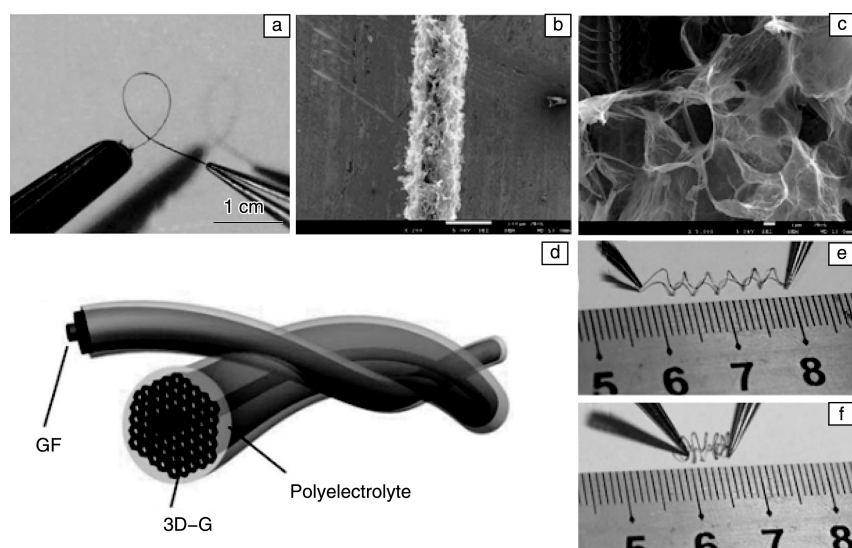


图 6 扭曲的石墨烯核-壳纤维(a), 石墨烯核-壳纤维的 SEM 照片(b~c), 纤维状超级电容器的示意图(d), 弹簧状超级电容器(e~f)

Fig. 6 Photo of a distorted GF@3D-G(a), different magnification SEM images of a GF@3D-G(b~c), schematic illustration of a fiber-shaped supercapacitor(d), photos of a spring-like supercapacitor(e~f)

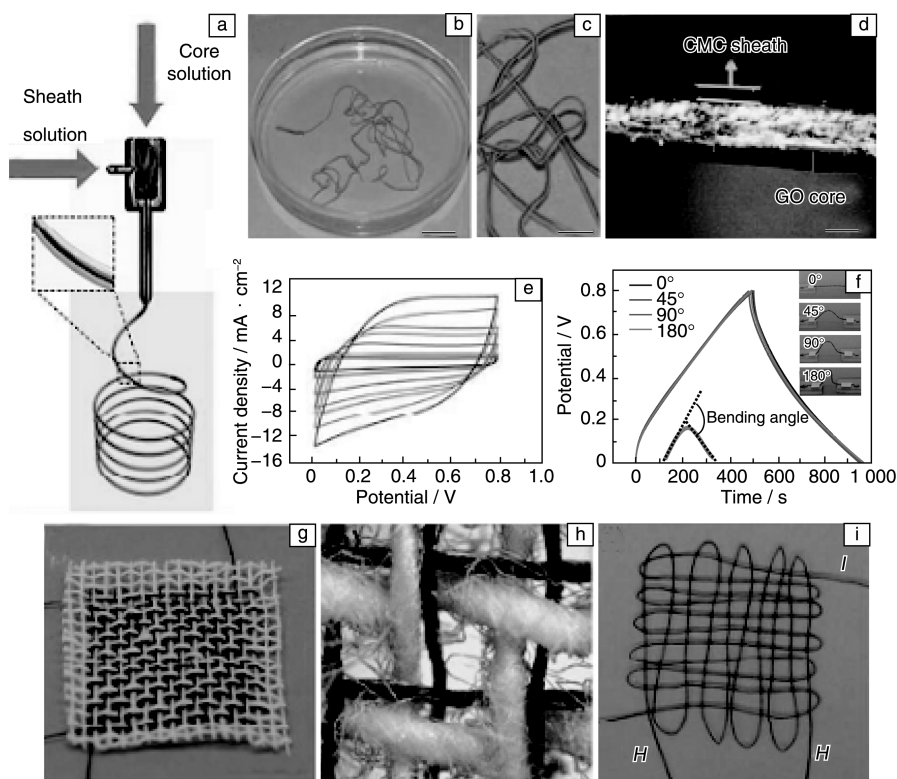


图 7 同轴纺丝过程示意图(a), 一根完整的湿 GO@CMC 纤维(b~c), 湿 GO@CMC 纤维的偏光显微镜照片(d), RGO@CMC 纤维的循环伏安图(e), 不同弯曲角度下纤维状超级电容器的恒流充放电图(f), 同轴纤维织物超级电容器(g~i)

Fig. 7 Schematic illustration showing the coaxial spinning process(a), a single intact wet GO@CMC fiber(b~c), polarized-light optical microscopy image of wet GO@CMC fiber(d), CV curves of RGO + CNT@CMC(e), GCD curves of YSCs bended with different angles(f), and supercapacitor based on the cloth woven by coaxial fibers(g~i)

$12.4 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Qu 等^[43]首先制备了核壳结构的石墨烯纤维, 然后在此纤维上电化学沉积 MnO_2 得到复合纤维, 其比电容为 $34 \sim 36 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Gao 等^[44]制备了柔性石墨烯基非对称超级电容器。他们首先利用原位沉积法得到二氧化锰修饰的石墨烯纤维, 该纤维的面积比电容可达 $59.2 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。再以该纤维为正极, 石墨烯/碳纳米管复合纤维为负极, 组装成柔性非对称纤维超级电容器。该电容器工作电压扩展到 1.6 V , 最大能量密度可达 $11.9 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 或 $11.9 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$, 且该电容器具有良好的柔韧性, 可反复弯折 1 000 次, 电容保持率依旧接近 100%。Chen 等^[45]以尿素为氮源, 采用水热法制备了氮掺杂的碳纳米管/石墨烯复合纤维, 采用沉淀法制备了 MnO_2 /碳纳米管/石墨烯复合纤维, 再以氮掺杂的碳纳米管/石墨烯复合纤维为负极, MnO_2 /碳纳米管/石墨烯复合纤维为正极, 制备了非对称电容器, 此电容器的电势窗口可以扩展到 1.8 V , 比电容为 $11.1 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ (电流密度为 $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-3}$), 能量密度为 $5 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

聚苯胺因其高电容特性、低成本、制作容易等特性而成为有前景的赝电容电极材料。Wei 等^[46]通过在石墨烯纤维表面原位生长聚苯胺, 得到聚苯胺/石墨烯复合纤维, 此复合纤维制备的电容器的比电容达到了 $66.6 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Qu 等^[47]采用湿法纺丝得到了石墨烯/聚吡咯复合纤维, 由此纤维制备的电容器的比电容为 $107.2 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (电流密度为 $0.24 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

Qu 等^[48]开创性地制备了单根石墨烯纤维超级电容器, 他们采用激光还原的方法, 选择性的将氧化石墨烯的上下两部分还原, 中间不还原, 这样还原的石墨烯作为电极材料, 未还原的氧化石墨烯作为隔膜得到了单根石墨烯纤维超级电容器, 此电容器的比电容为 $1.2 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (电流密度为 $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 能量密度和功率密度分别为 $2 \sim 5.4 \times 10^4 \text{ Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $3.6 \sim 9 \times 10^2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

自 2011 年被成功制备以来, 石墨烯纤维的制备方法及应用都得到了非常迅速的发展。但是仍然存在一些亟待解决的问题, 如石墨烯纤维的成型机理还不清楚 (氧化石墨烯的尺寸、氧化程度, 纺丝过程中纺丝液的浓度, 纺丝速度, 牵伸倍数对纤维性能的影响没有系统的研究); 石墨烯纤维的强度和电导率与石墨烯的理论值还相差甚远; 制备过程中石墨烯微片团聚问题还未解决。

3 结 语

由于具有好的电化学性能、柔性、低成本和质轻等优点, 纤维状超级电容器吸引了广泛的兴趣。与传统的电容器相比, 纤维状超级电容器还是一个比较新的领

域。到目前为止, 很多电极材料被开发出来用于制备纤维状超级电容器, 如碳纤维、碳纳米管纤维、石墨烯纤维以及他们与赝电容物质的复合纤维。当前, 纤维状超级电容器主要有两种结构, 一种是由两股纤维构成; 另一种是由同轴的单纤维构成。

然而, 在通往可穿戴电子设备实际应用的道路上, 高性能纤维状超级电容器的发展还面临着诸多的挑战。第一, 规模化、连续制备纤维是保证其性能稳定性的关键, 碳纤维已经实现了工业化生产, 而碳纳米管纤维和石墨烯纤维仍然处于实验室小试阶段, 所制备纤维的性能批次间存在一定的差异, 影响纤维状超级电容器性能的稳定性, 因此实现碳纳米管和石墨烯纤维工业化生产, 是制备高性能纤维状超级电容器的前提。第二, 与电池相比纤维状超级电容器的能量密度还较低, 因此研究者应致力于开发具有高能量密度, 但是又不损害其功率密度和循环稳定性, 同时保持其力学强度和柔韧性的超级电容器。第三, 影响其能量密度的因素还有其工作电压。一般对称的超级电容器的工作电压为 $0.6 \sim 1.0 \text{ V}$, 在实际应用中, 提高工作电压可以减少串联电容器的数量。制备非对称超级电容器可以提高其工作电压, 从而提高其能量密度。第四, 纤维状超级电容器性能评估缺乏统一标准。如活性物质负载量的计算; 纤维尺寸的计算方法 (面积和体积); 柔韧性的检测。没有统一的测试标准, 不同文献中的数据无法进行有效的比较。第五, 纤维状超级电容器的封装技术还比较缺乏。在固态电解液的制备过程中会用到酸、碱等电解质, 在实际应用过程中, 如果不对超级电容器进行有效的封装, 这些物质有可能会泄露出来造成安全隐患。因此, 虽然纤维状超级电容器的研究在实验室取得了很大进步, 但离产业化生产尚有距离。

参考文献 References

- [1] Wang X, Shi G. *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8 (3): 790-823.
- [2] Gu W, Yushin G. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*[J], 2014, 3 (5): 424-473.
- [3] Cai Xin (蔡欣), Hou Shaocong (侯绍聪), Yu Xiao (于潇), et al. *Polymer Bulletin* (高分子通报)[J], 2014, 8: 008.
- [4] Zhou W, Zhou K, Liu X, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2 (20): 7 250-7 255.
- [5] Hsu Y K, Chen Y C, Lin Y G, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22 (8): 3 383-3 387.
- [6] Fu Y, Cai X, Wu H, et al. *Advanced Materials*[J], 2012, 24 (42): 5 713-5 718.
- [7] Yuan L, Lu X H, Xiao X, et al. *ACS Nano*[J], 2011, 6

- (1): 656-661.
- [8] Xiao X, Li T, Yang P, *et al. ACS Nano* [J], 2012, 6 (10): 9 200-9 206.
- [9] Liu B, Tan D, Wang X, *et al. Small* [J], 2013, 9 (11): 1 998-2 004.
- [10] Tao J, Liu N, Ma W, *et al. Sci Rep* [J], 2013, 3.
- [11] Lu X, Zhai T, Zhang X, *et al. Advanced Materials* [J], 2012, 24 (7): 938-944.
- [12] Hong Y Y, Lu Y C, Hsu Y K, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2010, 195 (13): 4 418-4 422.
- [13] Lu X, Yu M, Wang G, *et al. Advanced Materials* [J], 2013, 25 (2): 267-272.
- [14] Wang Z, Zhu Z, Qiu J, *et al. Journal of Materials Chemistry C* [J], 2014, 2 (7): 1 331-1 336.
- [15] You Xiao (尤 晓), Sun Xunmei (孙雪梅), Peng Huisheng (彭慧胜). *Materials China* (中国材料进展) [J], 2014, 8: 001.
- [16] Dalton A B, Collins S, Munoz E, *et al. Nature* [J], 2003, 423 (6 941): 703-703.
- [17] Kozlov M E, Capps R C, Sampson W M, *et al. Advanced Materials* [J], 2005, 17 (5): 614-617.
- [18] Razal J M, Gilmore K J, Wallace G G. *Advanced Functional Materials* [J], 2008, 18 (1): 61-66.
- [19] Shin S R, Lee C K, So I S, *et al. Advanced Materials* [J], 2008, 20 (3): 466-470.
- [20] Sun G, Zhou J, Yu F, *et al. Journal of Solid State Electrochemistry* [J], 2012, 16 (5): 1 775-1 780.
- [21] Ren J, Bai W Y, Guan G Z, *et al. Advanced Materials* [J], 2013, 25 (41): 5 965-5 970.
- [22] Meng Q, Wu H, Meng Y, *et al. Advanced Materials* [J] 2014, 26 (24): 4 100-4 106.
- [23] Sun H, You X, Deng J E, *et al. Advanced Materials* [J], 2014, 26 (18): 2 868-2 873.
- [24] Ren J, Li L, Chen C, *et al. Advanced Materials* [J], 2013, 25 (8): 1 155-1 159.
- [25] Choi C, Lee J A, Choi A Y, *et al. Advanced Materials* [J], 2014, 26 (13): 2 059-2 065.
- [26] Su F, Miao M. *Nanotechnology* [J], 2014, 25 (13): 135 401.
- [27] Cai Z B, Li L, Ren J, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2013, 1 (2): 258-261.
- [28] Wang K, Meng Q, Zhang Y, *et al. Advanced Materials* [J], 2013, 25 (10): 1 494-1 498.
- [29] Lee J A, Shin M K, Kim S H, *et al. Nat Commun* [J], 2013, 4(3): 1970.
- [30] Chen X L, Qiu L B, Ren J, *et al. Advanced Materials* [J], 2013, 25 (44): 6 436-6 441.
- [31] Le V T, Kim H, Ghosh A, *et al. ACS Nano* [J], 2013, 7 (7): 5 940-5 947.
- [32] Yang Z B, Deng J, Chen X L, *et al. Angewandte Chemie International Edition* [J], 2013, 52 (50): 13 453-13 457.
- [33] Xu P, Gu T, Cao Z, *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2014, 4 (3): 1300 759.
- [34] Aboutalebi S H, Jalili R, Esrafilzadeh D, *et al. ACS Nano* [J], 2014, 8 (3): 2 456-2 466.
- [35] Huang G, Hou C, Shao Y, *et al. Nano Energy* [J], 2015, 12: 26-32.
- [36] Chen S, Ma W, Cheng Y, *et al. Nano Energy* [J], 2015, 15: 642-653.
- [37] Meng Y N, Zhao Y, Hu C G, *et al. Advanced Materials* [J], 2013, 25 (16): 2 326-2 331.
- [38] Cheng H, Dong Z, Hu C, *et al. Nanoscale* [J], 2013, 5 (8): 3 428-3 434.
- [39] Kou L, Huang T, Zheng B, *et al. Nat Commun* [J], 2014, 5 (6183): 536-538.
- [40] Yu D, Goh K, Wang H, *et al. Nat Nano* [J], 2014, 9 (7): 555-562.
- [41] Ma Y, Li P, Sedloff J W, *et al. ACS Nano* [J], 2015, 9 (2): 1 352-1 359.
- [42] Li X M, Zhao T S, Wang K L, *et al. Langmuir* [J], 2011, 27 (19): 12 164-12 171.
- [43] Chen Q, Meng Y, Hu C, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2014, 247 (3): 32-39.
- [44] Zheng B, Huang T, Kou L, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2 (25): 9 736-9 743.
- [45] Yu D, Goh K, Zhang Q, *et al. Advanced Materials* [J], 2014, 26 (39): 6 790-6 797.
- [46] Huang T, Zheng B, Kou L, *et al. RSC Advances* [J], 2013, 3 (46): 23 957-23 962.
- [47] Ding X, Zhao Y, Hu C, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2 (31): 12 355-12 360.
- [48] Hu Y, Cheng H, Zhao F, *et al. Nanoscale* [J], 2014, 6 (12): 6 448-6 451.

(编辑 盖少飞)