纤维电化学储能器件的研究进展

任婧^{1,2*}, 孙雪梅¹, 陈培宁¹, 王永刚³, 彭慧胜^{1*}

1. 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;

2. 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210;

3. 复旦大学化学系, 上海 200438

* 联系人, E-mail: renjing@shanghaitech.edu.cn; penghs@fudan.edu.cn

2020-06-07 收稿, 2020-07-22 修回, 2020-07-24 接受, 2020-07-29 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFA0203302)和国家自然科学基金重点项目(21634003)资助

摘要 近20年来, 电子设备不断向轻薄化、微型化、柔性化和集成化的方向快速发展, 迫切需要相匹配的供能系统, 以解决智能通讯、移动医疗等领域的实际应用要求. 纤维状储能器件显示出优异的柔性、良好的适应性和集成性, 并能通过编织来满足可穿戴设备的供能需求. 经过近10年的系统研究, 我们提出了通过取向碳纳米管与活性材料复合以制备柔性纤维电极的普适性方法; 揭示了纤维电极多尺度取向孔道结构促进电解液浸润和电荷快速传输的机制; 研究了复合纤维中三维包缠结构在稳定电极活性材料界面所发挥的关键作用; 发展出高性能纤维状锂离子电池, 进一步有效拓展至各类柔性纤维电化学储能器件, 并通过纺织方法获得集成的柔性储能织物. 本综述对上述研究成果进行了总结描述, 并对我们近年来在纤维电化学储能器件领域的研究进行了归纳, 最后对该领域尚未解决的问题及未来重点研究方向提出展望.

关键词 纤维器件, 取向碳纳米管, 锂离子电池, 电化学储能, 储能织物

近10年来, 便携式可穿戴电子设备迅猛发展, 中国、美国、日本、欧盟成员国等均将发展可穿戴设备列为国家重大战略之一. 这类产品的常规目标为可直接穿戴或贴附在人体上. 同时, 与可穿戴设备相匹配的电源系统则需具备小尺寸、柔韧性和良好的人体表面适应性等特征, 以满足基本的舒适性要求及承受长时间使用条件下可能会发生的频繁变形. 为了提升便携电子设备系统整体的可穿戴性, 研究者曾一直将注意力集中在使系统内的关键部件(如电源系统和传感器)不断变轻变薄. 然而, 传统平面或块状结构的电池在设计成柔性的过程中面临许多挑战. 例如, 薄膜电池的能量存储总量会由于活性材料负载减少而降低, 且在反复变形条件下容易断裂. 此外, 较大面积的平面状器件难以与人类身体柔软的弯曲表面完全贴合, 且更难获

得良好的透气性.

为了真正实现可穿戴的需求, 一个有效的策略是把以锂离子电池为代表的电化学储能系统, 即电池, 制造成柔性纤维形状^[1]. 这类直径介于几十微米到几百微米的纤维电池可以适应各种变形, 能够在与人体紧密接触的情况下稳定运行, 还可以将此类一维储能器件进一步编织成透气性纺织品, 使其电化学性能与可穿戴电子设备的需求相匹配^[2,3]. 如此, 未来衣服就能够成为有效的电源系统.

成功构建纤维状锂离子电池, 需要解决一系列科学问题和制备技术中的瓶颈. 如果直接将传统的平板电池的设计转化为纤维结构, 将会面临电极活性材料负载低、高曲率界面不稳定、长轴方向上电荷传输效率低等问题. 研究发现, 利用一维导电纳米材料与储能

引用格式: 任婧, 孙雪梅, 陈培宁, 等. 纤维电化学储能器件的研究进展. 科学通报, 2020, 65: 3150–3159

Ren J, Sun X M, Chen P N, et al. Research progress of fiber-shaped electrochemical energy storage devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3150–3159, doi: 10.1360/TB-2020-0677

活性材料多尺度共组装的普适性方法,可以构建出具有多尺度取向孔道结构及三维导电连通网络的新型纤维电极.以碳纳米管作为模型,所构建的纤维锂离子电池及一系列纤维器件显示出优异的性能.深入研究了以下3个问题:(1)如何实现高负载的纤维电极?(2)电荷沿纤维长轴方向如何传输?(3)形变条件下如何实现稳定界面?据此,我们提出了一类构建新型纤维状电化学储能器件的普适性方案,开发了包括超级电容器、锂硫电池、锂空气电池、钠离子电池、锌离子电池、锌空气电池、铝空气电池和各类基于上述纤维器件的集成系统.这类新型供能体系在可穿戴电子设备、生物医学电子设备和人工智能等领域具有广泛的应用前景.因此,本综述将以纤维锂离子电池为代表,重点介绍我们过去10年中所取得的关于纤维电化学储能器件的研究结果及最新进展,并就该领域的未来发展方向进行讨论.

1 纤维电极

电极是决定电子器件,特别是纤维电池功能和性能的关键.一方面,由于难以在纤维表面沉积连续、稳定的薄活性材料层,控制纤维电极的组成和微观结构至关重要.另一方面,纤维电极必须具备柔性、界面稳定性及高导电性.此外,由于电荷沿纤维电极长轴方向的传输路径比块状或薄膜电极的传输路径更长,因此需要更高的导电效率才能保证纤维器件在适用长度(米或至千米)下保持稳定的性能.

1.1 纤维电极材料

目前,纤维电极的研究中常用的纤维结构主体材料包括导电高分子^[4]、金属^[5]及碳基^[6]纤维材料.大部分电化学储能器件的电极均由集流体和电极活性材料组成.电极活性材料多为高分子或无机颗粒,难以直接制备成纤维状.因此,导电纤维一般充当集流体作用,并维系整体纤维状结构.实际研究中发现,具有优异导电性的金属线质量较重且易疲劳.在光滑金属线表面上直接镀或涂敷电极活性材料层,负载量有限,且在弯折变形过程容易发生碎裂导致活性材料脱落.通过制备具有多孔表面的金属线可以提高电极比表面积和活性材料负载量.另一方面,高柔韧性且轻质的聚合物纤维通常导电性较差,而导电性较好的聚合物通常力学性能不足.在大多数情况下,导电聚合物纤维电极通过将导电组分涂覆或沉积到商用纱线上,或与其他纤维

复合制备得到.比如,在商业化的聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、尼龙、棉和羊毛纱线上涂覆或原位聚合上聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPY)涂层以制备复合纤维电极.同样,也可以在金属线表面附着柔软导电的聚合物涂层,或再附加无机电极活性材料层,以提升界面相互作用力,增强复合纤维电极的结构稳定性^[7].

相比之下,碳基纤维(主要包括碳纳米管纤维、石墨烯纤维和碳纤维)则表现出较低的质量密度、高抗张强度和较大的比表面积,从而在早期研究中被作为纤维器件电极的有力候选材料.通过将涂敷有凝胶电解质的两根碳纳米管纤维或石墨烯纤维平行排列或互相缠绕,即可组装成最简单的纤维状对称超级电容器^[8,9],它们在反复弯曲变形下均能保持稳定的储能能力.在平板或块状电极中,当碳纳米管用作无规分散的填料时,即已表现出较好的电学、力学增强作用.而进一步开发取向、有序的碳纳米管排列结构可以更有效地将单根碳纳米管的属性扩展至宏观层面.特别在碳纳米管纤维中,取向的碳纳米管束的各向异性与纤维电极的一维宏观几何形状匹配,与自然界中天然纤维微观多层级结构相仿,因此表现出更好的综合性能.取向碳纳米管纤维可以通过湿法纺丝、原位碳纳米管气凝胶纺出或由可纺碳纳米管阵列中抽出并加捻或卷起而获得.各类无机纳米材料或有机高分子、有机小分子均可与上述取向碳纳米管材料复合以制备复合纤维电极^[10-17].复合材料的制备方法有很多种,如通过宏观/微观不同尺度的吸附、沉积、电镀、原位合成、混纺等方法,可构建宏观纤维尺度的核壳结构^[9],微观碳纳米管束尺度的核壳结构^[9,18],三维多尺度孔道结构及复合结构等^[10-12,19].我们制备了一系列不同结构的取向碳纳米管复合纤维电极,用于构建各类高性能电化学储能器件.

相比于碳纳米管,石墨烯材料因其本身独特的二维结构和高比表面积而在二维和三维电子设备中应用广泛.为了制造一维纤维状电子器件,首先需实现具有高机械强度、导电性和柔韧性的宏观石墨烯纤维.可通过非液晶纺丝工艺,生产具有定制结构的连续石墨烯纤维;或在细管微反应器中通过同轴湿纺组装方法、或采用水热工艺将其他材料引入^[10]以获得杂化纤维;亦或掺入其他活性材料,如导电聚合物,以制备石墨烯复合纤维^[20].碳纳米管/石墨烯复合纤维则可结合碳纳米管的高电导率和石墨烯的高电催化活性^[8].其

中,石墨烯片和碳纳米管束之间强烈的 π - π 堆积相互作用有效增强了复合纤维的宏观机械强度和整体电荷传输效率;直观表现为抗拉强度提高至630 MPa,电导率达到 450 ± 20 S/cm. 另一方面,碳纤维由于其工业实用性和较低的成本,从应用的角度来看非常有前途. 然而,相比碳纳米管和石墨烯,碳纤维本身表现出较低的电化学性能和比表面积,因此同样需要对碳纤维进行进一步的改性,以提高其综合性能.

1.2 纤维电极活性材料的高效负载

开发高性能柔性电极面临的最大的挑战在于,如果将电极活性材料直接沉积或涂敷在集流体表面,在大幅度弯曲、折叠等变形过程中,活性材料和集流体很容易发生分离,导致电子导电通路失效,并可能引发短路,造成严重的安全问题. 这种情况在大曲率的纤维状电极中更为严重. 我们发现,利用取向碳纳米管构建三维导电集流体网络,可与无机纳米材料、金属化合物、有机小分子和高分子结合,获得组成广泛、结构多样的取向碳纳米管复合纤维. 这类复合纤维电极不需要传统的金属集流体、黏结剂、导电剂,能够大幅提高活性材料的负载量,且兼具优异的力学、电学和电化学性能.

本课题组重点提出并发展了碳纳米管与电极活性材料共组装的一系列方法,主要基于具有高度取向性的碳纳米管栅与不同性质的材料进行复合. 具体方法可归纳为三类: (1) 原位聚合法,主要面向有机高分子材料,在碳纳米管栅表面引入单体分子,进行原位聚合,再通过加捻形成纤维电极^[17]; (2) 原位水热反应,主要面向无机活性材料,在碳纳米管栅上先引入前驱体,后通过如水热反应,在纳米尺度的碳纳米管束表面原位合成电极活性材料,再加捻制备成纤维电极^[10,18,21]; (3) 物理沉积法,可以满足几乎所有活性材料的应用要求,通过物理沉积方法在碳纳米管栅表面附着活性材料,再整体加捻成纤维电极^[9,22,23]. 物理沉积法中沉积材料的尺寸介于几纳米到几十微米之间,均可在加捻后被碳纳米管组成三维纤维网络紧密包缠.

上述方法制备的碳纳米管复合纤维电极中,碳纳米管既作为集流体,又同时起到黏结剂和导电剂的作用,其中活性材料负载量可以高达90%,且活性材料在充放电过程中利用率更高. 对于平板电池,活性材料沉积在集流体表面,远离集流体的活性材料需要经历比较长的电荷传输路径. 而对于纤维电池,碳纳米管作为

集流体,紧密包缠活性材料,电荷可以通过很短的传输路径到达集流体上(图1(a), (b)). 通过此类方法构建的锰酸锂/碳纳米管复合纤维电极,测试比容量为105 mAh/g^[24],接近其作为常见电极材料时的实际比容量110~120 mAh/g.

1.3 纤维电极的电荷传输机制

纤维电极要求电子沿纤维轴向方向快速导出. 构建这类复合纤维电极的基础在于,利用碳纳米管纤维构建具有层级结构的三维取向导电网络,单根碳纳米管首先被组装成束,碳纳米管束进一步组装成宏观连续的纤维. 这种具有类似天然纤维(如蜘蛛丝、动物毛发)层级结构的组装方式,使得所构建的碳纳米管纤维显示出优异的电学性能. 电子在单根碳纳米管轴向方向上的迁移率非常高,而在具有多尺度取向结构的长纤维电极中,碳纳米管通过多尺度组装形成高度取向电子输运通道,促进电子沿纤维长度方向快速传输,遵从Mott跳跃方程:

$$\sigma \propto \exp(-A/T^{1/(d+1)}), \quad (1)$$

其中, σ 为电导率, T 为温度, d 为维度. 实际应用中,碳纳米管的直径范围为8~20 nm、长度范围一般为200~900 μ m;纤维电极直径则在几微米到几十微米之间,长

图1 (网络版彩色)取向碳纳米管纤维电极具有高效的电子传输机制. (a) 传统平面电池中电荷从活性材料到集流体传输路径示意图. (b) 包缠结构纤维电极中电荷从活性材料到集流体传输路径示意图. (c) 三维跳跃导电机制示意图

Figure 1 (Color online) The carbon nanotube fiber electrode has an efficient electron transportation. (a) The charge transfer path in a conventional planar battery. (b) The charge transfer path in a fiber electrode with wrapped structure. (c) Schematic diagram of three-dimensional jumping conduction mechanism

度在几米至几十米之间。无数根碳纳米管相互搭接组装形成连续的纤维。其中,电子从一根碳纳米管前端传输到后端,然后再通过相邻碳纳米管之间纳米尺度的接触点,跳跃到其他碳纳米管上继续传输(图1(c))。如果把其中某一根碳纳米管长轴方向的传输定义为 X 方向,那么在节点处的传输则发生在 YZ 平面上,将这种电子传输机制定义为三维跳跃导电机制。因此,为了提高纤维电极的整体电导率,一方面提高单根碳纳米管的长度,另一方面提高碳纳米管取向度,从而减少碳纳米管之间的接触电阻,促进电子沿纤维轴向快速传输。

此外,纤维电极中的多层级孔道结构有利于电解质的吸附和扩散。影响电解质浸润的主要因素包括孔道大小、分布和取向方向等。对比实验发现,只有纳米尺度孔道的纤维电极,电解液浸润速度慢;而具有微米和纳米多尺度孔道结构的纤维电极,电解液可以快速(在毫秒时间内)实现浸润(图2(a))。因此电解液与集流体和活性材料接触更充分,可以实现更高效的离子传输^[12,25,26]。当液体与固体接触时,在接触处形成一个液体薄层,这个液体薄层叫做附着层。附着层内部的分子同时受到液体分子和固体分子的吸引。因为固体表面分子对液体分子的引力大于液体分子之间的引力,附着层的分子密度大于液体的分子密度,此时附着层内的分子相互作用表现为斥力,液面呈现扩散的趋势,便产生了浸润。对于以碳纳米管为基础组成的复合纤维,还可以通过氧等离子体刻蚀等方法,来调控碳纳米管表面化学性质,提高纤维电极的浸润特性。

1.4 纤维电极的形变稳定性

对于纤维状电极,柔性是其最基本的特征要求。正如上文中所描述的,碳纳米管纤维自身具有较低的杨氏模量(400 MPa)和抗弯刚度,远低于单根碳纳米管(杨氏模量约为1.8 TPa),显示良好的柔性^[27,28]。此外,具有纳米组装结构的碳纳米管纤维在弯曲时,其弯曲应力较小,沿其长轴方向均匀分布,而无纳米结构的碳纤维或其他均质纤维在弯曲变形条件下会出现较大的应力以及应力集中。更重要的是,在复合纤维电极中,高柔韧性得取向碳纳米管所构成的三维包缠结构,能够对负载在其中的电极活性材料产生限制效应,使得纤维电极在发生形变时,活性材料与碳纳米管之间的界面保持稳定,并有效抑制了充电过程中活性材料体积膨胀导致电池失效的难题(图2(b))。如果只将硅与碳纳米管直接复合,而没有取向包缠结构,100次充放电容量保

图2 (网络版彩色)取向碳纳米管为基础的纤维电极特性研究。(a) 电解质对多尺度孔道的浸润。(b) 碳纳米管包缠结构对活性材料体积变化及移动的限制作用

Figure 2 (Color online) Fiber electrode based on carbon nanotubes. (a) The infiltration of electrolytes into multiscale channels of fiber electrodes. (b) Carbon nanotubes limit the volume change and movement of active materials

留率仅为42%。而具有包缠结构的取向碳纳米管/Si复合电极的比容量高达2240 mAh/g,活性材料利用率接近100%,在5 C的大电流下脱锂容量达到1000 mAh/g,100次充放电后容量保持率为88%,显示出包缠结构的有效性^[18,29,30]。

一般来说,构建弹性器件需要引入可拉伸的高分子基底。我们曾通过引入弹性纤维基底制备出可拉伸1000%的弹性纤维电极^[24,31,32]。但是电化学惰性的弹性基底增加了电极的体积和质量,却对储能性能没有贡献。因此我们基于纤维电极独特的一维结构,发展出通过多级螺旋结构来构建本身具有弹性的纤维电极。配合凝胶电解质所制备的纤维状锂离子电池,具有100%的拉伸量,并且在反复拉伸300次后容量损失小于1%^[33]。这种复合纤维电极结构更加紧密,大大提升了活性组分含量。多尺度孔道结构利于电解质浸润。与未形成螺旋结构的情况相比,其长度比容量增加了6倍。

良好的柔性和可拉伸性质,是纤维状储能器件在后续可穿戴、可编织应用的重要基础。此外,还可通过添加其他功能组分,使纤维电极及后续组装出来的纤维器件获得其他功能。如通过添加自修复材料使其获得自修复性^[34,35],以及通过应用电致变色材料使其获得电压响应变色特性。同样地,除了电化学储能器件,通过相似方法制备的各类纤维电极也可用于构建纤维太阳能电池^[36-38],纤维传感器^[39,40],发光纤维^[25,41,42]等多种纤维器件。

2 纤维状电化学储能器件

2.1 纤维状电池的构成

一维纤维状器件的组装模式一般分为三类:同

轴、缠绕(平行)和交错编织^[2,3,43]。对于同轴结构,在一根纤维电极上依次涂敷凝胶电解质和沉积第二电极。同轴结构纤维器件中的外层电极活性材料层和电解质层厚度可达到几十到数百微米,此类纤维器件可以通过连续挤出等方法制备。当将正极、负极两根纤维电极平行排列置于隔膜两侧,或者分别涂敷凝胶电解质后互相缠绕,类似于纱线加捻的形式,也可获得纤维状器件。这也是我们研究中最常用的一种方式(图3(a))。此外,当纤维器件面向编织及电子织物等规模化应用时,一旦长纤维器件的局部发生故障,整个电子织物面临失效的风险。解决此问题的一种方法是将许多根纤维器件组织集成为能源织物(图3(b), (c))。集成设计可以保证当其中部分器件出现故障,整个织物依然能够保持工作。第三种方法则是在编织过程中将正极纤维和负极纤维设定为经线和纬线,编织成织物状电池,即在编织过程中将纤维电极组装成电池。这种方式中,一根正极纤维电极将会与多跟负极纤维电极交错,反之亦然。电荷分离并通过两种纤维电极之间的交汇点传输。然而这种方法在使用非固态电解质和需封装的器件中应用有限,因为整体封装违背了电子织物透气的设计目标。

2.2 纤维锂离子电池

在最早报道的一维锂离子电池概念的工作中,研究者使用沉积有Ni-Sn活性材料的弹簧状铜线和涂有LiCoO₂浆料的铝线分别作为阳极和阴极,制备成的电池具有约1 mAh/cm的比容量和一定的柔性^[44]。但事实上,这种被称之为“光缆”状的锂离子电池直径几乎与市售7号电池相当。我们通过上一节介绍的方法,成功地制备出取向碳纳米管/LiMn₂O₄正极纤维电极和取向碳纳米管/Li₄Ti₅O₁₂负极纤维电极。通过平行排列在隔膜条带两侧并封装在灌注电解液的柔性细管,获得了直径为几百微米的纤维状锂离子电池。Li₄Ti₅O₁₂的使用使得嵌锂电位约为1.5 V(vs. Li/Li⁺),有利于实现无枝晶阳极表面从而提高电池的安全性能。这种纤维状锂离子电池在0.1 mA放电电流下显示出2.5 V的平稳电压,比容量达到138 mAh/g。此外,这种纤维状锂离子电池具有较好的柔韧性,即在100个弯曲变形循环后,比容量可以保持在85%以上^[24]。

随着纤维电极制备技术的提升和材料的优化,电池的电化学性能获得了进一步提升。将取向碳纳米管/硅复合纤维电极与取向碳纳米管/LiMn₂O₄纤维组装成

图3 (网络版彩色)纤维电池结构示意图及实物照片。(a)典型的缠绕结构的纤维状锂离子电池示意图。(b)一块纤维储能织物。(c)一卷柔性的纤维电池

Figure 3 (Color online) Schematic diagram and photos of fiber-shaped lithium ion batteries. (a) Schematic diagram of a typical twisting structure of a fiber-shaped lithium ion battery. (b) Image of a piece of energy storage fabric. (c) Image of a long fiber-shaped lithium ion battery charging a pad

柔性的纤维状锂离子电池^[45],其能量密度达到335 Wh/kg,平均放电电压为3.4 V。100次充放电循环后,比容量保持在87%,超过当时报道的其他纤维状锂离子电池和大部分的柔性平面状电池。值得注意的是,取向碳纳米管包缠结构对电极活性材料的限域效应优势,在硅复合电极中获得了极大体现。没有取向包缠结构的碳纳米管/硅复合电极,100次充放电容量保持率仅为42%,而包缠结构的复合电极,在首圈容量达到2240 mAh/g,电极活性材料利用率接近100%的前提下,100次充放电容量保持率从40%提升至89%^[45]。此外,使用凝胶电解质替代液态电解质也有利于电极界面的稳定性,并更利于制备可拉伸电池。通过将纤维电极以螺旋形状缠绕在弹性纤维基底上,制成的纤维状锂离子电池拉伸至600%^[32]。直接通过构建过加捻弹簧结构的纤维电极而不引入任何额外弹性基底的纤维状锂离子电池,可逆容量约为92.4 mAh/g,在100%的拉伸条件下,容量保持率为85%。无弹性基底的过加捻纤维电极策略所实现的可拉伸性会受到电极中低尺寸材料的限制,弹性难以超过100%。

值得关注的是,凝胶电解质不挥发、不存在漏液等问题,它的使用可以使电池安全性能大大提高;但是凝胶电解质的离子电导率相对降低,导致电池倍率性能有所降低。另一方面,相比液态电解质,凝胶电解质与具有多尺度孔道结构的纤维电极浸润度会下降,可能进一步降低电极材料利用率。对此,可通过原位聚合

方法,合成与多孔电极具有良好界面的凝胶聚合物电解质^[46]。

2.3 其他纤维储能器件

(1) 超级电容器. 与锂离子电池或其他储能器件相比,超级电容器的结构及制造工艺通常更简单. 这个优势扩大了纤维状超级电容器的应用潜力,可应用于纤维功能性设计模板或智能储能系统设计平台. 简单的纤维状超级电容器同样可通过同轴、平行/缠绕或交错编织实现. 碳材料和过渡金属氧化物复合后常被用于纤维状超级电容器电极活性材料,含水的凝胶电解质也被更多地应用在超级电容器中. 通过在单根弹性纤维基底上对数千个超级电容器模块进行串联,可获得高达1000 V的工作电压^[47]. 通过连续湿纺方法将聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)聚合物组装成纤维状超级电容器,多组串联后在 $3520 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的功率密度下可输出12.8 V的高压, $41.1 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ 的高能量密度,并具有400%的可拉伸性,可为电子手表等可穿戴便携设备临时供电^[48]. 另外,将功能性材料直接引入纤维电极中可以构建功能性超级电容器纤维. 如将荧光功能组分通过共纺方法掺入,使纤维电极具备了荧光指示能力. 当纤维电极上发生的法拉第氧化还原反应与电极材料的某些电致变色过程相关时,也可将电致变色功能整合到超级电容器纤维中. 变色功能可以实时指示超级电容器的工作状态.

(2) 锂硫电池. 该类电池具有 $2600 \text{ Wh}/\text{kg}$ 的高理论能量密度. 但是电极反应过程中生成的多硫化物可溶于电解液,造成容量下降和电池寿命缩短. 为了克服这个难题,本课题组^[22]先在介孔碳MC-CMK-3中填充硫(S)单质,再用取向碳纳米管包缠CMK-3/S复合颗粒制成复合纤维电极,另一极使用金属锂线,组装而成1根长10 cm的柔性纤维状锂硫电池,在0.1 C的电流下充放电100个循环后,容量保持率大于83%,可以持续点亮LED灯泡30 min. 尽管纤维状锂硫电池的能量密度较高,但是金属锂线的使用限制了其实用性.

(3) 水系离子电池. 对于与人体紧密接触的可穿戴电子设备而言,安全性对于纤维状电池至关重要. 火灾和爆炸事故等安全隐患主要归因于含有有机溶剂的非质子电解质. 开发水性电解质是提高纤维状电池安全性的重要途径^[49,50]. 通过引入基于 Li_2SO_4 水溶液的电解质,以取向碳纳米管/聚酰亚胺和取向碳纳米管/ LiMn_2O_4 杂化纤维作为阳极和阴极,所得的纤维状锂离子电

池可提供 $86 \text{ mAh}/\text{g}$ 的比容量^[51]. 性能降低是由于水缩窄了电池的电化学稳定性窗口,在热力学平衡下,该窗口约1.23 V. 其他研究人员已经将含水电解质的稳定电压窗口扩展到约4.0 V,这类电池体系的性能还有很大的提升空间.

(4) 金属空气电池. 此类电池包括锂空气电池^[5,52]、锌空气电池^[53]和铝空气电池^[54]等. 这几种金属空气电池结构类似,比如,锂空气电池是一种用锂作负极,以空气中的氧气作为正极反应物的电池. 传统锂空气电池中空气极一般使用多孔碳^[55-57]. 为了最大化空气电极比表面积,我们一般采用同轴结构来构建空气电池. 同轴结构的一维电池设计将允许空气在纤维周围的所有方向扩散,而传统平面电极上的空气仅能在电极上方扩散. 以一个典型的纤维状锂空气电池为例,首先将凝胶电解质涂在锂线上,然后将取向的碳纳米管薄膜包裹在电解质层外作为空气电极,最后包裹多孔的高分子保护层. 在同轴结构电池中,凝胶电解质同时充当隔膜和保护层,防止氧气扩散到锂阳极,从而在一定程度上抑制了锂阳极与氧气之间的副反应. 所构建的柔性纤维状锂空气电池在 $1400 \text{ mA}/\text{g}$ 的电流密度下放电容量高达 $12470 \text{ mAh}/\text{g}$,并可循环充放电100次^[55-57]. 循环能力的有限主要归因于氧化锂与空气中的水和二氧化碳产生的副反应,副反应所生成的碳酸锂阻塞了空气电极. 为了在纤维状锂空气电池中实现更稳定的可循环性,我们也正致力于开发新型的电解质和包装技术. 同时,锌空气电池和铝空气电池中,也因为锌丝和铝丝电极更好的操作性,可通过螺旋结构获得更大的比表面积和一定的可拉伸性.

(5) 纤维集成能源器件. 该类器件的主要特征在于其结合能量收集和存储于一体,以达到在紧凑的一维架构中实现自供电功能. 从太阳能中收集能量既环保又可再生,可将太阳能电池和储能器件集成在一根纤维器件主体上,基于此设计可实现同时用于太阳能收集和能量存储的纤维电极. 如以 TiO_2 纳米管改性的金属钛丝和一根取向碳纳米管纤维制备成纤维器件,配合含有 I^3/I^- 氧化还原离子对的电解质. 在照明下,该纤维器件用作染料敏化太阳能电池,具有6.58%的能量转换效率. 这两个纤维电极还可用作双电层电容器,在超级电容器电解质中提供 $85.03 \mu\text{F}/\text{cm}$ 的比电容^[58]. 因此,此类集成设备能够在能量收集和能量存储之间功能切换. 当然,也可以通过更精巧的结构设计,将纤维状太阳能电池和纤维状锂离子电池以同轴纤维结构集成在

一起。外部的能量收集组件能提供高达5.12 V的高光电压,而内部的电池充电后也能够提供2.6 V的高输出电压^[59]。此外,摩擦电纳米发电机(Triboelectric nanogenerator, TENG)可以有效地转换人体各种形式日常活动的机械能。但是它们通常在输出方面表现出无法控制的波动和不稳定性。考虑到可穿戴电子设备的使用情况,将摩擦电纳米发电机与可穿戴纤维储能系统集成,也可为可持续的供能提供一个方案^[1,60,61]。

3 展望

为了实现纤维电化学储能器件在商业可穿戴电子设备中的实际应用,安全性、封装和规模化连续生产至关重要。安全性方面,柔性纤维器件中的所有组件(包括电极、电解质、隔膜和封装材料)均应能承受各种变形。含水电解质、凝胶电解质和离子液体有望替代传统的可燃有机电解质,能够在泄漏或短路的情况下表现出更高安全性。电池封装材料方面,非质子电解质依赖于具有超低水蒸气渗透性的可靠的包装材料。尽管块状电池中的铝塑薄膜可以轻松满足这一要求,但其柔韧性远远不满足纤维器件的要求。因此迫切需要开发具有高阻隔性能的软包装材料。事实上,纤维电池的主要发展方向与各类柔性电池一致,变形条件下可穿戴器件集成电路结构设计及电极结构变化与电化学性能的系统原位研究还需加强。近年来,不同种类的柔性电池研究也不断取得突破,特别是含水电解质体系电池,以及基于先进纺织技术的储能织物,都有望进一步优化可穿戴电源的轻便、透气性以及对各种天气条件和身体运动的适应性^[62-69]。但是对于储能织物,其耐水洗方面的需求则是另一个挑战。

另一方面,纤维电池在面向商业应用时,需要实现

规模化连续生产,首先应实现具有高电导率的长纤维电极,这同时与降低工业成本相关。尽管目前我们许多研究中已经使用了金属、导电聚合物和各类碳材料,但它们并不是都适用于商业应用。一方面,导电聚合物纤维(电导率通常为 $10^{-3}\sim 10^3$ S/cm)和碳材料纤维(电导率通常为 $10\sim 10^4$ S/cm)很难在长尺度条件下实现适用于商业用途的足够高的导电性。而金属的电导率约为 10^5 S/cm。因此,基于金属的纤维电极在规模化的工业应用中显示出更佳潜力。其中,在其他低成本柔性纤维表面涂覆金属提供了一个可以不受金属线高质量密度和低柔韧性影响的方案。另一方面,实验室通过高温化学气相沉积合成的取向碳纳米管材料,或制备过程中伴随凝结浴和干燥过程的导电聚合物纤维材料,则在较短长度或集成器件中显示出更好的效率。因此,针对一些更精细的应用,比如可植入器件或微型器件,采用复杂工艺制备的高性能器件则显示出更高的附加价值。

目前,我们所连续制备的纤维锂离子电池,可以通过机械纺织编成储能织物。然而几十甚至上百根纤维器件的连接,在工程技术上依然存在一些难题。总的来说,纤维锂离子电池的发明、优化的电极结构设计和一维电池中独特的界面机制,激发了学术界和工业界的兴趣,自支撑的碳材料构成的三维多孔网络结构,在各类柔性器件中均显示出重要的应用潜力。我们将付出更多努力来开发各类性能优化的一维柔性器件,并扩大其在可穿戴和生物医学电子领域的应用。我们相信,纤维状储能器件将成为能源、化学、物理、材料科学、生物医学和工程等领域的主流方向,并将激发更多的科学家进一步推进相关基础研究,以期合成新材料、创造新颖的结构、增强电学性能,以及开发更加有效的集成方案。

参考文献

- 1 Sun H, Zhang Y, Zhang J, et al. Energy harvesting and storage in 1D devices. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17023
- 2 Liao M, Ye L, Zhang Y, et al. The recent advance in fiber-shaped energy storage devices. *Adv Electron Mater*, 2019, 5: 1800456
- 3 Xu X, Xie S, Zhang Y, et al. The rise of fiber electronics. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 13643-13653
- 4 Zhang Z T, Liao M, Lou H Q, et al. Conjugated polymers for flexible energy harvesting and storage. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704261
- 5 Ye L, Hong Y, Liao M, et al. Recent advances in flexible fiber-shaped metal-air batteries. *Energy Storage Mater*, 2020, 28: 364-374
- 6 Zhang Y, Jiao Y, Liao M, et al. Carbon nanomaterials for flexible lithium ion batteries. *Carbon*, 2017, 124: 79-88
- 7 Li Y C, Zhou J W, Zhang T B, et al. Highly surface-wrinkled and N-doped CNTs anchored on metal wire: A novel fiber-shaped cathode toward high-performance flexible Li-CO₂ batteries. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1808117
- 8 Sun H, You X, Deng J, et al. Novel graphene/carbon nanotube composite fibers for efficient wire-shaped miniature energy devices. *Adv Mater*, 2014, 26: 2868-2873
- 9 Ren J, Li L, Chen C, et al. Twisting carbon nanotube fibers for both wire-shaped micro-supercapacitor and micro-battery. *Adv Mater*, 2013, 25:

- 1155–1159
- 10 Wang B, Wu Q, Sun H, et al. An intercalated graphene/(molybdenum disulfide) hybrid fiber for capacitive energy storage. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 925–930
 - 11 Fu X, Li Z, Xu L, et al. Amphiphilic core-sheath structured composite fiber for comprehensively performed supercapacitor. *Sci China Mater*, 2019, 62: 955–964
 - 12 Wang L, Xie S, Wang Z, et al. Functionalized helical fibre bundles of carbon nanotubes as electrochemical sensors for long-term *in vivo* monitoring of multiple disease biomarkers. *Nat Biomed Eng*, 2020, 4: 159–171
 - 13 Zhang Y, Zhao Y, Ren J, et al. Advances in wearable fiber-shaped lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2016, 28: 4524–4531
 - 14 Cheng X L, Zhang J, Ren J, et al. Design of a hierarchical ternary hybrid for a fiber-shaped asymmetric supercapacitor with high volumetric energy density. *J Mater Chem A*, 2016, 120: 9685–9691
 - 15 Fu X, Xu L, Li J, et al. Flexible solar cells based on carbon nanomaterials. *Carbon*, 2018, 139: 1063–1073
 - 16 Qiu L, Sun X, Yang Z, et al. Preparation and application of aligned carbon nanotube/polymer composite material. *Acta Chim Sin*, 2012, 70: 1523–1532
 - 17 Chen T, Cai Z, Qiu L, et al. Synthesis of aligned carbon nanotube composite fibers with high performances by electrochemical deposition. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 2211–2216
 - 18 Lin H, Weng W, Ren J, et al. Twisted aligned carbon nanotube/silicon composite fiber anode for flexible wire-shaped lithium-ion battery. *Adv Mater*, 2014, 26: 1217–1222
 - 19 Ren J, Bai W, Guan G, et al. Flexible and weaveable capacitor wire based on a carbon nanocomposite fiber. *Adv Mater*, 2013, 25: 5965–5970
 - 20 Qu G, Cheng J, Li X, et al. A fiber supercapacitor with high energy density based on hollow graphene/conducting polymer fiber electrode. *Adv Mater*, 2016, 28: 3646–3652
 - 21 Luo Y, Zhang Y, Zhao Y, et al. Aligned carbon nanotube/molybdenum disulfide hybrids for effective fibrous supercapacitors and lithium ion batteries. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 17553–17557
 - 22 Fang X, Weng W, Ren J, et al. A cable-shaped lithium sulfur battery. *Adv Mater*, 2016, 28: 491–496
 - 23 Zhang Y, Zhao Y, Cheng X, et al. Realizing both high energy and high power densities by twisting three carbon-nanotube-based hybrid fibers. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11177–11182
 - 24 Ren J, Zhang Y, Bai W, et al. Elastic and wearable wire-shaped lithium-ion battery with high electrochemical performance. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7864–7869
 - 25 Chen P, Xu Y, He S, et al. Hierarchically arranged helical fibre actuators driven by solvents and vapours. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 1077–1083
 - 26 He S, Chen P, Qiu L, et al. A mechanically actuating carbon-nanotube fiber in response to water and moisture. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14880–14884
 - 27 Peng H, Sun X, Cai F, et al. Electrochromatic carbon nanotube/polydiacetylene nanocomposite fibres. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 738–741
 - 28 Sun X M, Sun H, Li H P, et al. Developing polymer composite materials: Carbon nanotubes or graphene? *Adv Mater*, 2013, 25: 5153–5176
 - 29 Pan Z, Sun H, Pan J, et al. The creation of hollow walls in carbon nanotubes for high-performance lithium ion batteries. *Carbon*, 2018, 133: 384–389
 - 30 Weng W, Lin H, Chen X, et al. Flexible and stable lithium ion batteries based on three-dimensional aligned carbon nanotube/silicon hybrid electrodes. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 9306–9312
 - 31 Yang Z, Deng J, Chen X, et al. A highly stretchable, fiber-shaped supercapacitor. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13453–13457
 - 32 Zhang Y, Bai W, Ren J, et al. Super-stretchy lithium-ion battery based on carbon nanotube fiber. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 11054–11059
 - 33 Zhang Y, Bai W, Cheng X, et al. Flexible and stretchable lithium-ion batteries and supercapacitors based on electrically conducting carbon nanotube fiber springs. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 14564–14568
 - 34 Sun H, You X, Jiang Y, et al. Self-healable electrically conducting wires for wearable microelectronics. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9526–9531
 - 35 Shi X, Zhou X, Zhang Y, et al. A self-healing and stretchable light-emitting device. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 12774–12780
 - 36 Qiu L, Deng J, Lu X, et al. Integrating perovskite solar cells into a flexible fiber. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 10425–10428
 - 37 Chen T, Wang S, Yang Z, et al. Flexible, light-weight, ultrastrong, and semiconductive carbon nanotube fibers for a highly efficient solar cell. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1815–1819
 - 38 Chen T, Qiu L, Cai Z, et al. Intertwined aligned carbon nanotube fiber based dye-sensitized solar cells. *Nano Lett*, 2012, 12: 2568–2572
 - 39 Wang L, Wang L Y, Zhang Y, et al. Weaving sensing fibers into electrochemical fabric for real-time health monitoring. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1804456
 - 40 Zhang Y, Ding J X, Qi B W, et al. Multifunctional fibers to shape future biomedical devices. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1902834
 - 41 Lu X, Zhang Z, Sun X, et al. Flexible and stretchable chromatic fibers with high sensing reversibility. *Chem Sci*, 2016, 7: 5113–5117
 - 42 Zhang Z, Guo K, Li Y, et al. A colour-tunable, weavable fibre-shaped polymer light-emitting electrochemical cell. *Nat Photon*, 2015, 9: 233–238

- 43 Wang L, Fu X M, He J Q, et al. Application challenges in fiber and textile electronics. *Adv Mater*, 2020, 32: 1901971
- 44 Kwon Y H, Woo S W, Jung H R, et al. Cable-type flexible lithium ion battery based on hollow multi-helix electrodes. *Adv Mater*, 2012, 24: 5192–5197
- 45 Weng W, Sun Q, Zhang Y, et al. Winding aligned carbon nanotube composite yarns into coaxial fiber full batteries with high performances. *Nano Lett*, 2014, 14: 3432–3438
- 46 Cheng X L, Pan J, Zhao Y, et al. Gel polymer electrolytes for electrochemical energy storage. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702184
- 47 Sun H, Fu X M, Xie S L, et al. Electrochemical capacitors with high output voltages that mimic electric eels. *Adv Mater*, 2016, 28: 2070–2076
- 48 Wang Z, Cheng J, Guan Q, et al. All-in-one fiber for stretchable fiber-shaped tandem supercapacitors. *Nano Energy*, 2018, 45: 210–219
- 49 Guo Z, Zhao Y, Ding Y, et al. Multi-functional flexible aqueous sodium-ion batteries with high safety. *Chem*, 2017, 3: 348–362
- 50 Zhao Y, Zhang Y, Sun H, et al. A self-healing aqueous lithium-ion battery. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14382–14386
- 51 Zhang Y, Wang Y, Wang L, et al. A fiber-shaped aqueous lithium ion battery with high power density. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 9002–9008
- 52 Pan J, Li H P, Sun H, et al. A lithium-air battery stably working at high temperature with high rate performance. *Small*, 2018, 14: sml.201703454
- 53 Xu Y, Zhang Y, Guo Z, et al. Flexible, stretchable, and rechargeable fiber-shaped zinc-air battery based on cross-stacked carbon nanotube sheets. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 15390–15394
- 54 Xu Y, Zhao Y, Ren J, et al. An all-solid-state fiber-shaped aluminum-air battery with flexibility, stretchability, and high electrochemical performance. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7979–7982
- 55 Wang L, Pan J, Zhang Y, et al. A Li-air battery with ultralong cycle life in ambient air. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704378
- 56 Wang L, Zhang Y, Pan J, et al. Stretchable lithium-air batteries for wearable electronics. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 13419–13424
- 57 Zhang Y, Wang L, Guo Z, et al. High-performance lithium-air battery with a coaxial-fiber architecture. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4487–4491
- 58 Sun H, You X, Deng J, et al. A twisted wire-shaped dual-function energy device for photoelectric conversion and electrochemical storage. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 6664–6668
- 59 Sun H, Jiang Y, Xie S, et al. Integrating photovoltaic conversion and lithium ion storage into a flexible fiber. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 7601–7605
- 60 Pan S W, Ren J, Fang X, et al. Integration: An effective strategy to develop multifunctional energy storage devices. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501867
- 61 Yu X, Pan J, Zhang J, et al. A coaxial triboelectric nanogenerator fiber for energy harvesting and sensing under deformation. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 6032–6037
- 62 Chang J, Shang J, Sun Y, et al. Flexible and stable high-energy lithium-sulfur full batteries with only 100% oversized lithium. *Nat Commun*, 2018, 9: 4480
- 63 Huang F, Yu H, Xiang S, et al. Embroidering a filmsy photorechargeable energy fabric with wide weather adaptability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 3654–3660
- 64 Shang J, Huang Q, Wang L, et al. Soft hybrid scaffold (SHS) strategy for realization of ultrahigh energy density of wearable aqueous supercapacitors. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907088
- 65 Xiao Y, Han B, Zeng Y, et al. New lithium salt forms interphases suppressing both Li dendrite and polysulfide shuttling. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1903937
- 66 Yang C, Chen J, Ji X, et al. Aqueous Li-ion battery enabled by halogen conversion-intercalation chemistry in graphite. *Nature*, 2019, 569: 245–250
- 67 Yang Y, Zhang N, Zhang B, et al. Highly-efficient dendritic cable electrodes for flexible supercapacitive fabric. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 40207–40214
- 68 Zhang N, Huang F, Zhao S, et al. Photo-rechargeable fabrics as sustainable and robust power sources for wearable bioelectronics. *Matter*, 2020, 2: 1260–1269
- 69 Zhu Y, Yang M, Huang Q, et al. V_2O_5 textile cathodes with high capacity and stability for flexible lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2020, 32: 1906205

Summary for “纤维电化学储能器件的研究进展”

Research progress of fiber-shaped electrochemical energy storage devices

Jing Ren^{1,2*}, Xuemei Sun¹, Peining Chen¹, Yonggang Wang³ & Huisheng Peng^{1*}

¹ State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200438, China;

² School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China;

³ Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438, China

* Corresponding authors, E-mail: renjing@shanghaitech.edu.cn; penghs@fudan.edu.cn.

During the past two decades, wearable devices have been broadly used for a variety of fields such as biomedical system, communication and microelectronics. The power system such as lithium-ion batteries is essential to the operation of wearable devices, which should adapt to irregular substrates and sustain complex deformations. A promising strategy is to fabricate high-performance energy storage devices in a fiber shape, e.g., fiber lithium-ion batteries (LIBs). These fiber LIBs with diameters ranging from tens to hundreds of micrometers can be readily integrated with human body and work stably under constant body motions. They can also be woven into breathable fabrics to satisfy the needs of wearable electronics. The key challenges facing fiber LIBs include effective loading of active materials on fiber electrodes, efficient charge transfer along fiber electrodes and interface stability of fiber electrodes under operation and deformation.

Fiber electrodes are thus designed with hierarchical and aligned channels to effectively load active materials, so an effective electric field can be established between the fiber cathode and anode. Aligned carbon nanotubes (CNTs) can be made with conductive additives and active materials into fiber electrodes by a continuous spinning process. Conventional metal current collectors, binders and conductive agents are not required, and active materials may reach 90% of the electrode by weight. The resulting hierarchically helical CNT fiber electrode shows high flexibility, high strength, and high electrical conductivity. The flexural rigidity is as low as 10^{-7} nN/m², which is several orders of magnitude lower than those of ordinary synthetic fibers. The specific strength reaches 10^7 Nm/kg, which is higher than those of ordinary synthetic fibers. The conductivity reaches 10^4 S/cm, which can meet the needs of batteries.

The aligned CNT composite fiber permits efficient electron transport, where the electrons hop among neighboring CNTs. Besides, due to the capillary force, the electrolyte can penetrate throughout the entire fiber via micrometer-sized and nanometer-sized channels, benefiting ion transport. The twisted CNT bundles firmly bind active materials and prevent their significant volume variations during charge and discharge processes. Therefore, the efficient conductive pathways can be maintained to deliver both high rate and cyclic stability. Fiber LIBs could be fabricated by assembling two fiber electrodes in parallel, twisting or coaxial structure. Gel electrolyte avoids the potential safety risks stemmed from liquid electrolytes. The continuously fiber LIBs show both high flexibility and energy storage capacity. After bending for 100000 cycles, the capacities have been well maintained, and the energy densities exceed 100 Wh/kg. Based on the similar strategy, a series of fiber energy storage devices such as supercapacitors, lithium-sulfur batteries, lithium-air batteries, zinc-ion batteries, zinc-air batteries and aluminum-air batteries, have been also produced.

To summarize, fiber energy storage devices can be woven into flexible fabrics or integrated with energy harvesting devices to satisfy the next-generation electronics. Such a new strategy establishes an efficient avenue to particularly accelerate the development of wearable electronics in the future.

fiber-shaped device, aligned carbon nanotube, lithium ion battery, electrochemical energy storage, energy storage fabric

doi: [10.1360/TB-2020-0677](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0677)