



基于CNT的柔性自支撑锌空气电池正极研究进展

刘新宇, 余龙, 陈坤林, 邱华, 顾鹏*

江南大学纺织科学与工程学院, 无锡 214000

* E-mail: peng.gu@jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2023-05-30; 接受日期: 2023-08-11; 网络版发表日期: 2024-03-15

江西省“揭榜挂帅”重大项目(编号: 20213AAE2017)、江苏省产学研项目(编号: 202202641)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: JUSRP11918)资助

摘要 随着可穿戴智能设备的不断发展, 柔性锌空气电池(FZAB)作为新一代极具应用前景的储能系统受到了广泛关注, 但其二次电池的实际应用仍处于起步阶段. 如何优化其柔性结构并提高电池性能是目前研究的关键与重点. 碳纳米管作为新一代超级纳米材料, 具有优异的导电性、柔韧性、质轻等特点, 为柔性锌空气电池的发展提供了新的方向和选择. 为了探究碳纳米管纤维材料在自支撑锌空气正极中的潜在应用, 本文从碳纳米管的合成方法与构效关系入手, 通过阐述锌空气电池的电化学反应机理与柔性化设计, 总结了碳纳米管在FZAB应用中所发挥的不同作用, 综述了近些年来基于碳纳米管的柔性自支撑空气正极的研究进展, 讨论了目前碳纳米管与自支撑空气正极发展所面临的问题, 并对未来进行了展望. 旨在为纺织、纤维、材料及电子等领域的相关从业者进行柔性锌空气电池(FZAB)的研究与开发提供一定的参考与指导.

关键词 柔性锌空气电池, 碳纳米管, 柔性化设计, 自支撑空气正极

1 引言

随着科技的不断发展, 人们对于生活水平的追求也在不断提高, 柔性智能可穿戴设备的发展受到了越来越多的关注. 而柔性智能可穿戴设备的研究和使用十分依赖其供电电源的结构与性能, 因此对于柔性电池的研究是推动柔性智能可穿戴设备发展和变革过程中十分重要的一环^[1]. 锂离子电池(LIB)由于其较长的循环寿命, 较高的能量密度(理论能量密度约 400 Wh kg^{-1})以及成熟的加工技术成为目前市面上应用最广泛的商用电池^[2]. 如钴酸锂电池广泛应用于手

机、计算机等移动消费电子产品领域. 如今随着我国新能源汽车的飞速发展, 集成的三元锂电池(7000~8000个)成为目前市面上最常用的汽车电动能源, 电池容量为55~90 kWh, 工作电压约400 V. 然而由于锂离子电池充放电电压较高以及存在枝晶、放热副反应等问题, 极易造成热管理失效而发生爆燃, 具有一定的安全风险, 难以满足贴身穿戴柔性智能设备复杂的使用要求. 与此同时, 锂资源的稀缺、高昂的成本以及受限的理论能量密度, 也进一步限制了锂离子电池在未来柔性电子设备中的应用.

锂硫电池、锌离子电池、超级电容器和金属空气

引用格式: 刘新宇, 余龙, 陈坤林, 等. 基于CNT的柔性自支撑锌空气电池正极研究进展. 中国科学: 技术科学, 2024, 54: 1246–1262
Liu X Y, Yu L, Chen K L, et al. Research progress in flexible zinc-air battery cathode based on carbon nanotube materials (in Chinese). Sci Sin Tech, 2024, 54: 1246–1262, doi: 10.1360/SST-2023-0178

电池也是目前电池体系研究的热点, 锂硫电池具有很高的能量密度和较低的生产成本, 但由于硫在充放电过程中会出现明显体积变化以及硫化聚合物较差的稳定性, 严重影响锂硫电池的循环性能^[3]. 水系锌离子电池具有低成本、安全、高理论容量等优点, 但使用过程中发生的析氢副反应会严重影响锌离子电池性能. 与此同时, 水系电解质也并不适合穿戴式柔性电子设备. 超级电容器的电容量可达法拉级, 但是其较高的功率密度和较低的能量密度并不适合低电压长续航柔性电子设备的使用场景^[4]. 金属空气电池因其超高理论能量密度和大气中无限的氧气, 被认为是充满发展前景的电池体系, 其中, 锌空气电池(ZAB)由于具有超高理论能量密度(约 1086 Wh kg^{-1})、低成本、高安全性和环境友好性等优点被视作是替代锂离子电池的最佳候选者. 早在1878年, 法国工程师Maiché就制备出了首个锌空气电池, 开启了锌空气电池长达140多年的漫长发展历程^[5]. 从第二次工业革命开始至今, 一次锌空气电池广泛应用于铁路信号灯、导航仪器、标志灯及助听器等领域. 随着科技的不断发展, 笨重、不可充电的一次锌空气电池配置已经无法满足日益增长的储能要求和复杂应用场景, 在这种背景下, 能够循环使用的可充电二次锌空气电池应运而生, 并在过去几十年取得了长足的进步. 然而其循环次数、循环稳定性仍难以达到商业化门槛, 尤其在柔性锌空气电池(FZAB)等

新概念的发展下, 相关技术参数与特性亟待进一步突破^[6].

柔性锌空气电池主要由柔性空气正极、柔性锌负极和电解质三个主要部分组成. 而在空气正极处发生的氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER)反应速率和稳定性很大程度上直接决定了FZAB的电池性能, 因此柔性空气正极结构与性能的优化是提高FZAB电池性能的关键. 而先进材料(如金属有机框架(MOF)、二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物(MXene)、碳纳米管(CNT)等)的快速发展, 为柔性电池的设计与优化方案提供了更多的选择. 自1991年CNT被首次发现以来, 其制备方法、性能与应用便受到了广泛的关注和研究. 碳纳米管的杨氏模量超过1 TPa, 最大拉伸强度约100 GPa, 导电率可达 10^6 S cm^{-1} , 而密度仅为 1.3 g cm^{-3} ^[7]. 由于具有超高强度、高导电及低密度等优异性能, 碳纳米管可以作为电池的柔性集流体和/或正极双功能催化剂, 在锌空气电池自支撑空气正极、柔性化设计和双功能催化等核心组件与反应方面都具有广阔的应用前景. 图1展示了碳纳米管材料、柔性电池及柔性锌空气电池的论文发表数量趋势.

关于金属锌空气电池、空气正极以及柔性锌空气电池的研究已经有众多优秀的论文对其进行了综述^[8-10]. 但作为柔性智能电子设备的重要发展方向, 柔性空气正极尤其是基于碳纳米管材料的柔性自支撑空

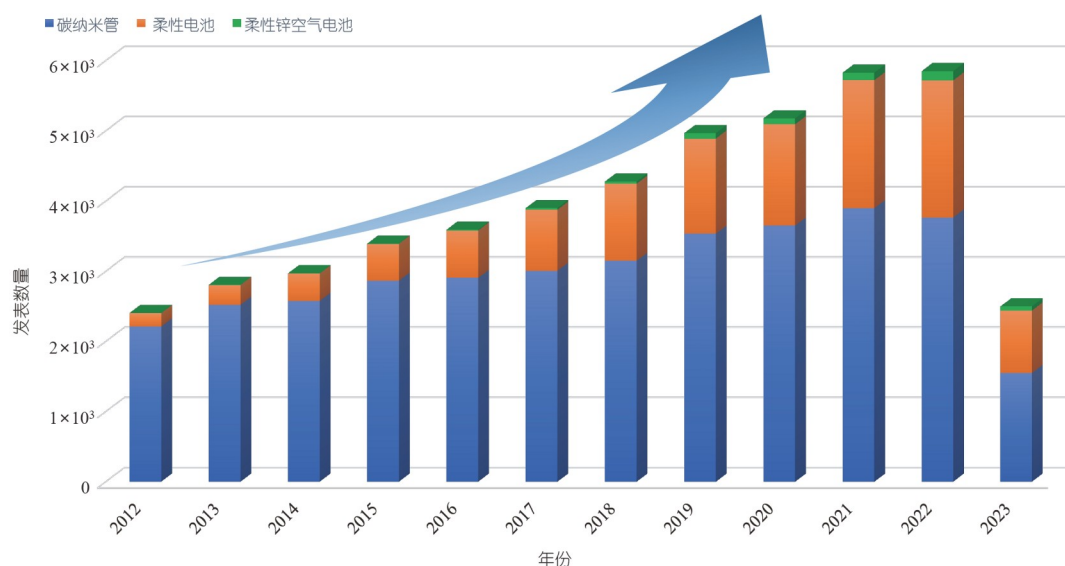


图1 (网络版彩图)碳纳米管、柔性电池及柔性锌空气电池的论文发表数量趋势

Figure 1 (Color online) Development and publication trend of carbon nanotube materials, flexible batteries and flexible zinc-air batteries.

气正极有必要进行系统的总结和综述。本文从碳纳米管的合成方法、构效关系及锌空气电池的工作机理与柔性化设计入手,根据碳纳米管在FZAB应用中发挥的不同作用,总结了近年来基于碳纳米管的FZAB自支撑空气正极的研究进展,讨论了关于碳纳米管可控合成制备、柔性锌空气电池以及自支撑空气正极的结构设计与性能优化所面临的问题,并对未来的发展方向进行了展望,对于行业内外的科研人员与工程师在高性能柔性锌空气电池(FZAB)的进一步研究与应用上具有一定的参考价值。

2 锌空气电池工作原理与柔性设计

随着柔性可穿戴智能设备的不断发展,用于供能且能适配的柔性高性能电源存在持续的需求。目前市场上最常用的可充电锂离子电池(LIB)与传统的Zn-Mn、Ni-H和铅酸电池相比,具有更高的充放电效率(约400 Wh kg⁻¹)、循环寿命(约5000次循环)以及较低的记忆效应^[11]。但其由于能量密度较低、锂资源的稀缺以及环境/安全风险大等缺陷,限制了LIB在柔性可穿戴设备领域的实际应用^[12,13]。而具有高理论能量密度(1086 Wh kg⁻¹)、低成本(锌储量丰富、反应原料直接来自空气)、环境友好性和高安全性(电解质为无毒和不易燃的碱性溶液或聚合物固体)的锌空气电池(ZAB)作为最具应用前景和竞争力的储能系统之一,受到了学界与工业界广泛的关注和研究^[14,15]。然而传统的锌空气电池无法满足柔性可穿戴设备日益提高的柔性需求,因此柔性锌空气电池(FZAB)的设计与研究成为推动便携式/柔性设备进一步发展的关键。本节我们将从锌空气电池的工作原理以及柔性化设计两个方面分别进行归纳总结和原理阐述介绍。

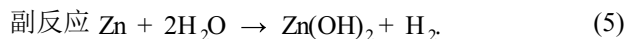
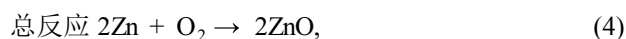
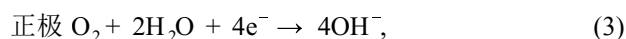
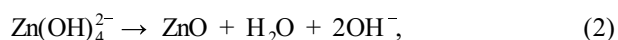
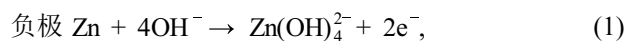
2.1 锌空气电池的工作原理

锌空气电池的结构主要包括:金属锌负极、电解质和双功能空气正极^[16]。一次锌空气电池目前在助听器商品中常用,各种线上/线下平台均可购入,而可充电锌空气电池由于其优异的性能特点受到越来越多的关注和研究,距离工业化门槛仅一步之遥。低浓度碱性溶液(如KOH, NaOH等)因具有优异的离子电导率、高氧扩散系数和较低的黏度,通常作为锌空气电池电解质的主要成分^[17]。在空气正极处发生的析氧反应

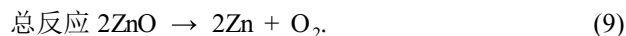
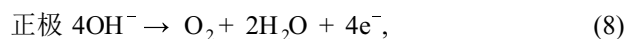
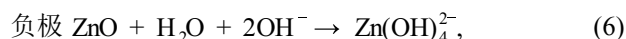
(OER)和氧还原反应(ORR)是可充电锌空气电池充放电过程中的主要反应,并且ORR和OER的反应速率很大程度影响可充电锌空气电池的电化学性能。由于反应能量势垒较高,常态下ORR和OER反应速率都十分缓慢,因此需要通过使用具有高本征催化活性且稳定的双功能催化剂来改善反应动力学参数并降低反应能量势垒以提升ORR和OER的反应速率。而空气正极处三相界面的稳定性严重影响传质速率进而影响ORR和OER的反应速率。

锌空气电池的工作原理如图2(a)所示。放电过程中,大气环境中的氧气由于浓度梯度的驱动进入多孔空气正极,并在固体空气正极、液态电解质和氧气的三相交界处发生ORR反应。氧气通过多孔正极扩散并吸收至催化剂表面,电子从负极转移至正极,随后氧-氧键弱化、断裂,反应生成的OH⁻通过电解质从空气正极转移至金属锌负极,金属锌负极处则发生氧化反应形成可溶性的锌酸盐离子,但是电解质中的这些锌酸盐离子可能会由于过饱和而自发分解形成不溶性的氧化锌,降低电解质的电导率并形成锌电极形变与枝晶,严重影响电池寿命^[18,19]。在充电时,上述反应将会被逆转并发生OER反应,锌酸盐离子被还原成锌并释放氧气^[16]。锌空气电池负极和正极在充放电时发生的反应如下。

放电:



充电:



2.2 锌空气电池的柔性设计

随着柔性电子设备的不断发展,对于柔性储能设备的需求迅速增加。柔性金属空气电池在继承传统金

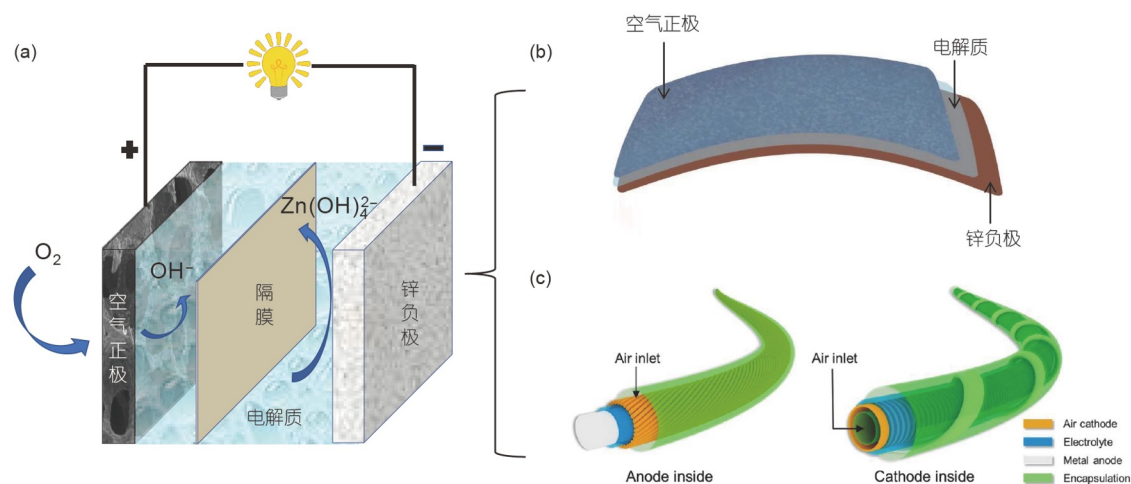


图 2 (网络版彩图) 锌空气电池工作原理及主要柔性设计. (a) 锌空气电池的工作原理; 锌空气电池柔性设计: (b) 叠层型, (c) 纤维型
Figure 2 (Color online) Working principle and main flexible design of zinc air battery. (a) Working principle of zinc air battery; flexible structure of zinc air battery: (b) laminated type, (c) fiber type.

属空气电池优异性能的同时, 还具有优良的机械柔性, 被认为是最具应用前景的候选者^[20-24].

如何在保证锌空气电池原有优异性能的基础上, 使其可以重复经受各种机械变形, 仍能保持良好的弯曲性、延伸性和机械稳定性, 是研究和开发柔性锌空气电池的关键^[25,26]. 采用柔性电极和固态电解质来取代刚性电极和液态电解质的方案是目前实现电池柔性化的主要研究方向^[27]. 针对锌空气电池的柔性化结构设计主要分为两类: 叠层型结构和纤维型结构. 两种柔性化设计的结构特点和研究进展将在下文中分别进行介绍.

2.2.1 叠层型结构

在所有FZAB中, 叠层型结构因其结构简单、制造方便和性能优异而被广泛报道^[28-30]. 基于电极柔性化改性并在柔性空气正极和负极之间放置平面的固态、半固态电解质夹层, 形成层层堆叠的FZAB. 平面配置提供了以串联或并联逐层组装的可能性, 可应用于各种可弯曲器件的供电. 叠层型FZAB的基本结构配置如图2(b)所示.

由于传统液态电解质在电池弯曲条件下很容易发生泄漏, 严重影响电池使用寿命和性能, 并且存在极大的安全风险, 因此可以通过研究和开发新型固态、半固态(凝胶态)电解质来提高叠层型FZAB的柔韧性和安全性. Pei等人^[31]通过整合活性Co-N掺杂的碳纳米

管电催化剂(Co-NCNT)和碱化聚丙烯酸钠(PANa)水凝胶电解质, 开发了一种高效的叠层型FZAB, 电池具有1.451 V的稳定开路电压和144.6 mW cm⁻²的高功率密度. 在以2 mA cm⁻²恒定充放电电流密度条件下, 具有超过400次的长期可循环再充电能力. 当该叠层电池在以0°, 45°, 90°和180°的角度弯曲时, 充放电循环曲线保持稳定; 即使经过数百次弯曲循环(90°), 依旧保持稳定的充放电性能^[32]. 碱性阴离子交换膜(AAEM)由浸渍在聚合物主链中的碱性官能团组成, 与水凝胶电解质相比, 具有选择渗透性, 允许氢氧根离子迁移, 同时防止锌离子在FZAB操作过程中迁移并到达空气正极, 能够有效提高电池寿命^[32]. 泡沫镍和泡沫铜等金属泡沫材料由于其优异的导电性和延展性常用作FZAB的集流体和催化剂负载基底^[32]. Ge等人^[33]将电催化剂、乙炔黑、活性炭和全氟磺酸树脂(Nafion)的混合物作为催化剂层涂覆在泡沫镍上制备成柔性空气正极, 并与PVA-KOH聚合物电解质和抛光锌板负极组装成具有三层结构的FZAB. 制造的FZAB在125个循环(42 h)的长时间测试中表现出1.46 V的高开路电压、不同弯曲条件下(0°, 90°和180°)未受影响的长循环特性以及2 mA cm⁻²恒电流下的稳定充放电特性. 相比于泡沫金属材料而言, 碳基材料(如碳布(CC)、碳纳米管(CNT)、碳纸(CP)等)具有更低的质量密度和更优异的柔韧性, 更加适合作为FZAB的柔性基材. Xu等人^[34]通过生长Fe-Co₄N@N-C纳米片来改性碳布,

Fe-Co₄N和N-C共同配合作为活性物质以促进氧中间体的生成并加速电荷转移, 组装而成的FZAB表现出72 mW cm⁻³的体积功率密度以及在各种弯曲角度下的优异循环耐久性。

但无论是金属泡沫还是碳基材料, 在作为正极基底负载电催化物质时, 由于目前大部分电催化剂都是呈粉末状, 大多需要使用聚合物黏合剂(聚四氟乙烯(PTFE)、Nafion等)将催化剂附着在基底上制备空气正极^[35]。在长期弯曲变形中容易造成黏合剂的降解和脱落, 导致催化效率降低和接触电阻, 影响电池寿命和性能。通过在柔性基底上直接生长活性催化物质构建自支撑空气正极能够有效地解决这些问题, 这将在下文中进行单独介绍。另外, 目前叠层型FZAB的组装方式还是以各组件之间较弱的物理附着为主, 难以满足长期复杂变形条件下正常工作的要求。界面接触稳定性和机械稳定性对于在重复机械变形下实现稳定的电池性能至关重要, 因此寻找更加高效的方法构建叠层状结构是进一步促进柔性锌空气电池发展所要面临的重要挑战之一。

2.2.2 纤维型结构

相比于叠层型FZAB, 1D纤维型结构除了具有更优异的机械性能, 还可以通过传统的纺织手段将其编织形成储能织物, 具有轻薄、柔韧性好、透气舒适等特点, 具备更加广阔的潜在应用场景。纤维型结构锌空气电池最早是由Park等人^[36]于2014年提出, 由于锌空气电池的半开放电池系统, 目前纤维型锌空气电池的设计主要是以同轴结构为主。而同轴结构又分为锌负极位于最内层并逐层包覆电解质、空气正极和封装材料的内侧负极结构和与之相反的内侧正极结构两种, 如图2(c)所示。内侧正极结构对氧气饱和度要求较高, 目前只适用于供给纯氧的实验室环境, 因此目前大部分的研究还是集中于内侧负极结构的设计。

纤维型锌空气电池相比叠层型需要承受更加复杂的变形条件, 如拉伸、弯折及扭曲, 因此针对空气正极、金属锌负极以及电解质的柔性化设计是决定电池机械性能和电学性能的关键。1D纤维型锌空气电池的理想构型是构建高纵横比和高曲率半径的紧凑结构, 因此理想的柔性空气正极应具备高催化活性、优异的机械性能、柔性以及结构稳定性。然而目前柔性空气正经常用的制备方法同样还是喷涂/涂层铸造法, 即通

过在导电柔性基底上涂覆活性催化物质形成柔性空气正极。但是此方法不可避免地需要黏合剂和导电剂等额外添加剂以制备涂覆浆料, 但部分添加剂(如聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE))在富氧环境下不稳定, 会导致活性催化物质与导电基底之间的间接性接触, 降低了界面稳定性。同时黏结、涂覆等工艺对扭曲、拉伸及弯曲时ORR/OER动力学也影响较大, 最终影响纤维型锌空气电池性能^[37~41]。因此, 通过在基底上原位生长活性催化物质构造自支撑柔性空气正极的方法受到了越来越多的关注。活性催化物质在导电基底上直接生长增强了两者的界面稳定性, 有利于促进ORR和OER反应效率^[42]。Yu等人^[43]通过在碳毡(Co-N-C)上原位生长Co纳米岛的方法, 制备了一种柔性自支撑空气正极(Co/Co-N-C)(图3(a))。通过具有良好ORR性能的Co-N-C纳米片和良好OER性能的Co纳米岛的协同效应提高了双功能催化性能。负载活性催化物质的自生长导电网络与具有优异柔韧性的碳毡基底紧密结合, 组装而成的纤维型锌空气电池展现出1.41 V的开路电压, 以及良好的机械与循环稳定性(图3(b)~(e))。

液态电解质在弯曲过程中存在泄漏风险, 同样无法应用于纤维型锌空气电池, 而半固态凝胶聚合物电解质(GPE)可以在保证良好柔韧性的同时, 避免使用时出现泄露的风险。由于其半固态的特性, 还可以抑制枝晶生长避免电池系统内部短路, 是目前纤维型柔性电池电解质的主要选择。常见的GPE是通过将PVA在不断搅拌下溶于碱性盐溶液中制备而成的。KOH因具有优异的离子电导率、相对低的黏度、较大的氧扩散系数和碳酸盐副产物的良好溶解度, 常作为制备聚合物GPE所用的碱性盐。通过合适的工艺将PVA-KOH凝胶电解质涂覆至柔性电极上制备而成的纤维型锌空气电池表现出了良好的机械性能和电学性能。然而由于聚合物GPE相对较高的黏度和单独制备的工艺特点, 导致其与电极间的界面接触相对较差, 在经历剧烈形变的过程中容易发生脱落和分离, 严重影响电池性能。通过原位聚合合成凝胶电解质可以有效改善与电极之间的界面接触^[44]。Ma等人^[45]开发了一种具有超拉伸性的PANA-纤维素双网络水凝胶电解质。其中丰富的化学和物理交联有助于形成促进能量耗散和抵抗应变的高度耐用结构。制成的纤维型锌-空气电池在没有发生电化学性能衰减的情况下实现了高达500%的

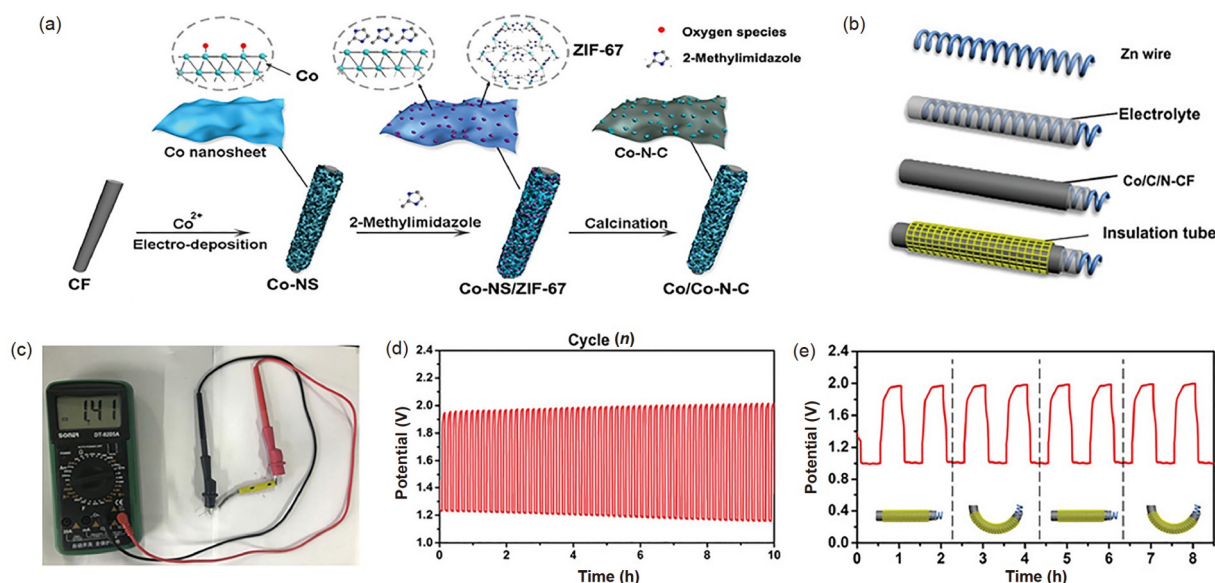


图3 (网络版彩图) (a) Co/Co-N-C制备过程; (b) 纤维状固态ZAB结构示意图; (c) 开路电压; (d) 2 mA cm^{-2} 电流密度下固态FZAB(Co/Co-N-C空气正极)的充放电循环曲线; (e) 5 mA cm^{-2} 电流密度下, 不同弯曲状态下FZAB的循环性能

Figure 3 (Color online) (a) Co/Co-N-C preparation process; (b) schematic diagram of fibrous solid ZAB structure; (c) open circuit voltage; (d) charge discharge cycle curve of solid state FZAB (Co/Co-N-C air electrode) at a current density of 2 mA cm^{-2} ; (e) cyclic performance of FZAB under different bending states at a current density of 5 mA cm^{-2} .

伸长率^[46].

早期, 锌金属棒或锌金属丝由于具备一定的柔性常被用作纤维型锌空气电池的负极, 但由于其有限的弯曲性能, 难以满足纤维型锌空气电池不断增长的使用条件. 因此, 针对锌负极的柔性化设计也受到了越来越多学者的关注和研究. 主要的设计思路是引入柔性纤维/纱线基底和金属负极宏观结构设计.

通过引入柔性基板构造1D复合柔性负极可以继承基底原有的良好柔性从而满足纤维型锌空气电池复杂的应力变形条件^[46]. 通过化学镀的方法在棉纱上先均匀涂覆Cu金属再沉积Zn金属, 制备出具有柔韧而又坚固的纤维状金属负极, 将其组装而成的纤维型锌空气电池在复杂的弯曲和扭结条件下依旧保持着稳定且良好的电池性能^[47]. 通过将锌丝或者锌棒通过缠绕的方式形成弹簧状锌负极是另一种通过对负极结构进行宏观设计从而提高其柔性的有效方案, 此结构不仅可以提高锌负极在应力作用下的拉伸性能, 还可以增大电解质与负极之间的接触面积, 促进电化学反应的进行^[48].

目前, 关于纤维型锌空气电池的结构设计、配置组成等相关研究已经取得了众多的成果与进展. 但想要获得同时具备优异机械稳定性、柔韧性、电化学稳

定性以及高能量密度的1D纤维型锌空气电池, 仍需进一步的研究.

3 CNT的合成方法与性能

碳纳米管(CNT)是由单层或多层石墨烯片卷绕轧制而成的圆柱体, 如图4(a)~(c)所示. 根据管壁层数的不同可以分为单壁碳纳米管(SWCNT)、双壁碳纳米管(DWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT). 单壁碳纳米管的结构由手型矢量(n, m)表示, 整数 n 和 m 决定石墨烯蜂窝晶格中沿两个方向的单位向量的数量, 目前普遍认为, 当 $m=0$ 时的SWCNT被称为锯齿型, $m=n$ 时称为扶手椅型, 其他情况则称为手性^[7]. 而根据其微观结构构型的不同, SWCNT既可以是金属型(高导电性)又可以是半导体型. 由于金属型SWCNT在费米能级附近存在电子态, 因此被认为是化学反应的活泼载体, 而半导体型SWCNT是一种直接带隙的半导体, 带隙大小与管径大小成反比^[49]. 其中扶手椅型SWCNT在任何情况下都是金属型的, 而锯齿型和手性SWCNT可以通过处理成为半导体, 导电性能的可调性也大大拓宽了

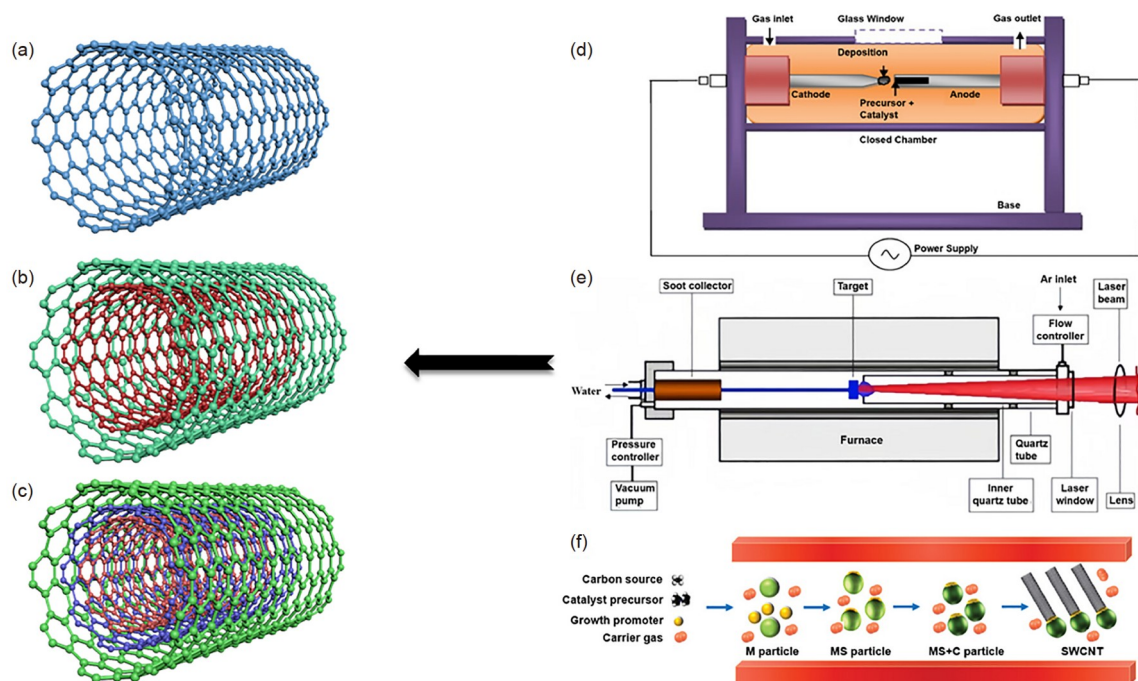


图4 (网络版彩图)碳纳米管的基本结构及合成方法。(a)~(c) 单壁碳纳米管, 双壁碳纳米管, 多壁碳纳米管; (d) 电弧放电法; (e) 激光烧蚀法; (f) 浮动催化化学气相沉积法

Figure 4 (Color online) The structure and synthesis methods of carbon nanotubes. (a)~(c) SWCNT, DWCNT, MWCNT; (d) arc discharge method; (e) laser ablation method; (f) floating catalytic chemical vapor deposition (FCCVD) method.

其潜在应用领域。多壁碳纳米管可以通过两种模型形成: 俄罗斯套娃模型和羊皮纸模型。一个较大直径的碳纳米管包裹另一个较小直径的碳纳米管的形式称为俄罗斯套娃模型, 而羊皮纸模型指的是一块石墨烯片像卷纸一样一层一层进行自我缠绕形成多壁碳纳米管。MWCNT的多层结构使其可以消除外部物质与内部碳纳米管的化学相互作用, 同时拥有与SWCNT相似的物化性能^[50]。CNT特殊的几何结构和电子结构使其具有极高的拉伸强度(约100 GPa)、高模量(高达1 TPa)、低密度(1.3 g cm^{-3})、良好的化学和热稳定性以及高导热性($3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)和导电性($3 \times 10^4 \sim 10^6 \text{ S cm}^{-1}$)。这些性能预示了其在柔性电池领域中广阔的应用前景。

3.1 合成方法

目前, 合成碳纳米管(CNT)的方法主要分为三种: (1) 石墨电弧法^[51]; (2) 激光烧蚀法^[52]; (3) 化学气相沉积法(CVD)^[53,54]。不同的合成方法有着各自的优点和缺陷, 制备条件和工艺的不同也会导致CNT产物形貌和性能存在着差异。

3.1.1 电弧放电法

日本科学家Iijima^[55]最早通过电弧放电法第一次发现了多壁碳纳米管。该类方法最常见的方式是在超过 1700°C 的温度下, 在充有惰性气体保护的腔室中通过在高纯度石墨电极之间电弧放电制备碳纳米管, 反应装置如图4(d)所示。反应区主要包括石墨阴极、石墨阳极以及一些金属催化颗粒和蒸发的碳分子, 通过电弧过程, 反应腔室被加压并加热至4000 K。在该过程中, 石墨阳极的温度相对阴极较高, 因此石墨阳极被消耗, 而约一半的蒸发碳在石墨阴极尖端处凝固, 并以 1 mm min^{-1} 的速度形成含碳纳米管的沉积物^[7]。碳纳米管的电弧放电沉积合成过程主要包括两种方法: 使用过渡金属催化剂合成以及无催化剂合成。单壁碳纳米管(SWCNT)通常使用过渡金属催化剂进行合成, 而多壁碳纳米管(MWCNT)可以不需要催化剂进行合成^[56]。电弧放电法制备CNT具有工艺简单、速度快以及缺陷数量少等优点, 但由于电弧放电过程剧烈, 反应过程难以控制和调节, 且合成物中可能存在金属催化剂颗粒、无定形碳、石墨碎片等杂质, 这就需要

对产物进行纯化处理,增加了加工步骤和难度,阻碍了规模生产CNT的产业化发展。

3.1.2 激光烧蚀法

碳原子在激光辐照蒸发条件下,由于表面张力的作用可以聚集成各种纳米结构,因此通过激光烧蚀的方法也可以制备碳纳米管。激光烧蚀法的原理与石墨电弧法相似,反应过程如图4(e)所示,主要是通过使用高功率激光在温度约1200°C的惰性氛围反应炉内照射含有纯石墨块的石英管^[57]。而石墨靶材中金属催化剂的添加对于使用激光烧蚀法制备单壁碳纳米管(SWCNT)十分重要,石墨靶材在高功率激光照射下形成碳-金属气体,气态碳又在催化作用下形成单壁碳纳米管(SWCNT)^[7]。激光烧蚀法制备的碳纳米管的性能会受到很多参数的影响,例如激光特性(能量通量、振动波长、峰值功率等)、缓冲气体的流量和气压、反应腔室压力、化学成分以及环境温度等^[58]。有研究表明,碳纳米管的管径大小取决于激光功率,激光功率越大,管壁直径越小^[59]。超快(亚皮秒)激光脉冲具有产生大量的单壁碳纳米管的潜力^[60]。激光烧蚀法制备碳纳米管具有相对较高的产率,由于金属催化剂中的金属原子在反应结束时便有从管端蒸发的趋势,因此制备的碳纳米管具有较高的纯度^[7]。但此方法制备的碳纳米管取向度不太稳定,可能存在一些分支,且制备过程对于靶材和激光特性的要求较高,导致成本昂贵且操作繁琐,因此大规模工业化生产应用较少。

3.1.3 化学气相沉积法(CVD)

化学气相沉积法(CVD)由于具有成本低、产量大、反应工艺易控制等优点,目前已经成为制备碳纳米管(CNT)最常用的方法之一^[61]。化学气相沉积法有很多不同的类型,如浮动催化化学气相沉积法(FCCVD)^[62]、等离子增强化学气相沉积法(PECVD)^[55]、热丝辅助化学气相沉积法(HFCVD)^[63,64]及射频化学气相沉积法(RF-CVD)^[65]等。其中浮动催化化学气相沉积法(FCCVD)是目前最常见的制备方法,反应过程如图4(f)所示。

在FCCVD工艺中,碳源(乙烯、甲烷等)、催化剂前体(钴、铁、镍的有机金属化合物等)、生长促进剂(噻吩等含硫化合物)在适当温度下通过载气(氢气、氦气、氮气等)喂入反应器,金属催化剂前体在适度高温下分解,通过金属簇的碰撞形成催化剂纳米颗粒^[7]。随

后,碳源在金属催化颗粒的催化作用下高温分解,并在催化剂纳米颗粒表面形成局部熔融区域,这可能是由于含硫生长促进剂的分离造成的。最后局部熔融区域的饱和碳沉淀形成碳帽,并在连续提供碳源的情况下生长为最终产物碳纳米管^[66]。FCCVD是一种经济实用的大规模较高纯度CNT生产方法,其重要优点是获得高纯度的产物和易于控制的反应。同时可通过改变实验条件和收集方式,改变碳纳米管的管径大小并自组装成具有不同形貌的宏观结构^[66]。

综上所述,相比于电弧放电法和激光烧蚀法,化学气相沉积法无论是在成本、产量和纯度方面,还是在碳纳米管产物以及反应过程的可控性方面都具有更为显著的优势。同时,化学气相沉积法还可以直接合成宏观碳纳米管结构,用于柔性自支撑空气正极的制备。目前,化学气相沉积法已经成为碳纳米管及其宏观结构材料最常用的制备方法之一,广泛应用于CNT基柔性空气正极的制备。

3.2 力学性能

由于单个碳原子之间存在的sp²轨道杂化,碳纳米管(CNT)的C-C键强度比金刚石sp³杂化轨道的C-C键更强,因此理论上碳纳米管具有比钢和Kevlar更高的拉伸强度^[7]。通过测试发现,单壁碳纳米管(SWCNT)的杨氏模量接近1 TPa,而多壁碳纳米管(MWCNT)的杨氏模量可达1.8 TPa。碳纳米管(CNT)的最大拉伸强度约300 GPa,远远超过钢等金属材料,而密度只有钢的1/6。因此,碳纳米管(CNT)也被认为是最有希望用于构建“太空电梯”的材料,但受制于目前的生产技术,“太空电梯”构想的实现还需要不断地探索和努力。单壁碳纳米管的力学性能取决于其管径大小和手性,比如单壁碳纳米管的弹性模量会随着管壁直径的增大而增大,而在相近的初始长度和管径下,锯齿型碳纳米管的弹性模量要略大于扶手椅型;多壁碳纳米管的力学性能则与管壁数量相关^[67]。碳纳米管惊人的弹性和独特的结构,使其在高应力和形变条件下具有扭结弯曲回复性能,同时碳纳米管还具有超高的比强度^[3]。因此,碳纳米管可以应用于柔性电池体系以提升整体柔性和强度。

3.3 电学性能

碳纳米管是由石墨烯片卷曲而成的管状一维材

料,具有良好的导电性^[68].单壁碳纳米管的电导率高达 10^6 S cm^{-1} ^[69],而多壁碳纳米管的电导率也可以达到 $3 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ^[70].强大的C-C键使其具有更高的载流量,金属型碳纳米管理论上可以承受 $4 \times 10^9 \text{ A cm}^{-2}$ 的电流密度,这相当于Cu线的1000倍^[71],可广泛应用于柔性电池体系以提高整体导电性能.而由于碳纳米管内电子的量子限域效应,电子只能在石墨烯片上沿着碳纳米管轴向移动,表现出独特的电学性能^[72].如前文所述,单壁碳纳米管由手性指数(n, m)表示可分为锯齿型、扶手椅型和手性.而螺旋角和结构构型的不同又会直接影响单壁碳纳米管的电学性能,使其可细分为金属型和半导体型.当 $n - m = 3k$ (k 为整数)时,为金属型,其他情况则为半导体型.因此导电特性可以通过手性结构的控制来改变,能够实现在同一根碳纳米管上构造不同导电特性的异质结构,在电池系统、传感器、信息通信等领域都具有广阔的应用前景^[73].

3.4 碳纳米管纤维与纱线的成型工艺

碳纳米管纤维(CNTF)是由轴向排列的单个CNT组装而成的1D宏观组件,因此同样具有高导电、质轻及高柔性等特点,有望广泛应用于智能穿戴设备、智能纺织品及柔性储能设备等领域^[74].目前碳纳米管纤维的制备方法主要包括湿法纺丝^[75]、阵列纺丝^[76]以及浮动催化直接纺丝^[77].湿法纺丝是将碳纳米管粉末均匀分散在分散剂中,再通过喷丝头注入凝固液中,最后经过凝结、沉淀获得固体长丝^[78].阵列纺丝则是通过在垂直对齐碳纳米管(VACNT)阵列中通过外力牵引和碳纳米管之间的相互作用直接提取CNT并自组装成碳纳米管纤维^[79].浮动催化直接纺丝是将FCCVD制备CNT过程中形成的CNT气凝胶,通过载气吹出,在反应器出口处经溶剂致密化和加捻处理直接形成碳纳米管纤维的方法^[80].碳纳米管纤维还可以通过传统纺纱工艺进一步捻合形成更易于编织的碳纳米管纱线.尽管原始CNT具有卓越的机械性能与电学性能,但由于组装而成的宏观组件复杂的分级结构导致的材料缺陷使得单个CNT的优异性能难以在碳纳米管纤维上得到充分利用^[74].因此对于碳纳米管纤维以及纱线的结构设计和加工工艺还需进一步的改进和探索.

碳纳米管材料独特且优异的力学性能和电学性能,在众多领域,尤其是柔性电子器件中展现出极大的应用潜力.然而通过不同方法制备而成的碳纳米管产

物,在性能上也存在着差异.化学气相沉积法作为目前碳纳米管材料最常用的制备方法,具有反应过程易控制、产物纯度高等优点.但是目前碳纳米管材料的商业化应用仍面临着众多挑战,大部分厂商仍难以实现碳纳米管材料的大规模生产.上述几种制备碳纳米管的重要方法中,基于操作过程及工作原理,FCCVD应最易于实现批量化生产,但由于催化剂纳米颗粒在制备过程中容易被碳层覆盖,导致催化活性急剧下降,严重制约了FCCVD大规模生产碳纳米管的发展.通过添加适当的蚀刻剂或开发有效控制催化剂颗粒尺寸均匀性的技术,是一种能够提高催化活性的实用方案^[66].此外,由于FCCVD制备碳纳米管的成本很大程度上取决于碳源的成本,因此,寻找合适的低成本碳源也是推动碳纳米管大规模生产,实现商业化应用的关键因素之一^[56].除了碳纳米管的制备技术需要进一步优化提升,宏观碳纳米管组件的组装工艺的改进同样不可忽视.近几年来,宏观碳纳米管组件作为自支撑空气正极的柔性导电基底材料受到了广泛的关注和研究,下一节将对其进行详细介绍.增强宏观碳纳米管组件中单体碳纳米管之间的紧密连接,降低接触电阻,扩大比表面积,提升其柔韧性和机械稳定性是促进其在柔性电池体系中应用所要努力的方向.

4 基于CNT柔性自支撑空气正极

作为ORR和OER反应区的空气正极是决定FZAB电池性能最重要的部件之一.空气正极主要包括用于氧气原料进入电池通道的气体扩散层(GDL)、促进ORR和OER反应动力学特性的电催化层以及集电器.传统制备方法通常需要通过添加聚合物黏合剂(如Nafion)以及导电剂以连接各部分形成空气正极,而黏合剂与导电剂的添加不仅增加了电池的自重,降低了电池的比能量密度,而且在复杂的应力变形条件下容易分离脱落,破坏界面稳定性,大大降低了柔性电池的循环稳定性.而同时具有气体扩散层(GDL)、催化层和集电器功能的柔性自支撑空气正极则可以有效解决传统粉末催化剂的上述问题.制备柔性自支撑空气正极的关键在于电极材料如何在具有良好的催化活性、导电性、电解质渗透性以及传质通道的同时,满足复杂工作环境下的机械稳定性.

放电时的氧还原反应(ORR)和充电期间的析氧反

应(OER)的缓慢动力学需要通过开发高性能和高耐久性的双功能催化剂来提高反应速率, 提升电池特性. 目前, Pt/C和Ir/C分别是ORR和OER最高效的电催化剂^[81], 但是由于其高昂的成本、稀缺的储量以及长期循环过程中的中毒特性限制了这些贵金属催化剂的实际应用^[82]. 因此开发非贵金属甚至是非金属ORR/OER双功能催化剂对于高性能锌空气电池发展具有重要意义. 包括杂原子(N, P, S等)掺杂的纳米碳材料、过渡金属氧化物、金属-有机框架及其复合材料都显示出优异的双功能催化性能.

由于ORR和OER反应是在三相界面(气-固-液)处发生, 因此针对自支撑空气正极的界面工程研究对于金属空气电池性能的提升也至关重要. 如何提升ORR和OER的反应速率, 除了开发高催化效率的双功能催化剂之外, 构建稳定的三相边界和尽可能多的反应活性位点也十分必要. 对自支撑空气正极表面进行适当的亲/疏水处理, 有利于提升三相反应界面的稳定性, 增加暴露的反应活性位点, 优化氧反应相关物质的传质通道进而加快反应速率^[83]. Gupta等人^[84]将两种不同亲疏水性的CNT膜堆叠在一起, 作为ZAB的空气正极. 内层亲水的CNT膜可以为电解质提供更好的润湿性, 而外层疏水的CNT又可以防止电解质的泛滥和溢出. 不仅如此, 由于ORR和OER都是涉及氧气的反应, 疏水层的存在可以为氧反应提供更丰富的三相界面, 优化氧气的传输通道, 加快氧气的扩散速率, 防止氧气发生团聚进而堵塞孔隙, 影响氧反应过程的正常进行^[85].

碳基材料(碳布、碳纳米管、碳纸等)由于其轻质、高导电性、丰富储量及柔性等优点, 在自支撑空气正极的结构优化和性能提升方面极具发展潜力. 在此之中, 碳纳米管(CNT)因具有优异的导电性(SWCNT的电导率为 10^6 S m^{-1} , MWCNT在300 K下的电导率超过 10^5 S m^{-1})、大比表面积(高达 $1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、卓越的物理性能(杨氏模量为1 TPa, 拉伸强度高达300 GPa)及轻质(密度为 1.3 g cm^{-3})等优点, 在柔性自支撑空气正极领域具有广阔的发展前景^[86]. CNT的独特结构与优异性能使其能够以不同的形态在空气正极中发挥不同的作用. 既可以用作空气正极的自支撑基体负载活性催化物质, 又可以作为双功能催化剂成分促进ORR/OER反应速率. 下文将从这两种不同的功能方向分别对其研究现状和未来发展进行综述与展望.

4.1 基于CNT的自支撑基体

碳纳米管(CNT)因具备高导电性、良好的机械柔性和优异的化学稳定性而被认为是柔性空气正极的理想支撑基体, 即使在恶劣环境中工作也能满足电子传递和质量传递的要求^[87]. 此外, 相对于柔性自支撑空气正极常见的碳基基体(碳纸、碳布等), 碳纳米管(CNT)具有更大的比表面积, 可以增加活性催化物质负载量和潜在反应活性位点. 同时, 其具有高纵横比的独特一维形态, 还可以形成1D纤维(纱线)、2D薄膜和3D海绵结构应用于不同类型的柔性锌空气电池空气正极中充当支撑基体. 尤其是碳纳米管纤维与纱线, 在纤维状柔性锌空气电池领域有着良好的应用前景. Li等人^[88]通过将卟啉共价有机骨架(POF)均匀涂敷在碳纳米管(CNT)导电支架上, 形成坚固、柔性、独立的CNT@POF薄膜用于柔性自支撑空气正极. 纯POF呈现出致密球形, 因其具有很少暴露的活性位点而不适用于氧反应的催化^[89]. 通过将POF在形态上调节为薄层并均匀涂覆在CNT导电支架上形成自支撑薄膜的方式, 可以提高整体电导率, 增加暴露的反应活性位点. 组装成的柔性固态锌空气电池也表现出较高的开路电压(1.39 V)和能量密度(1.0 mA cm^{-2} 电流密度下达到61.6%), 并在不同的弯曲角度下依旧保持良好的循环性能^[88].

目前过渡金属镍基和钴基材料作为氧反应催化剂, 其催化效率甚至已经超过了贵金属基催化剂^[90]. Liu等人^[91]将一种镍钴氧化物与其合金的复合催化剂负载在N掺杂的CNT上(NCNT/CoO-NiO-NiCo). 由于金属钴(ORR活性)和镍(OER活性)之间的协同效应, 表现出优异的ORR和OER双功能催化活性和稳定性. 在大气环境中, 组装而成的一次FZAB在 20 mA cm^{-1} 电流密度下显示出 615 Wh kg^{-1} 的高能量密度. Zeng等人^[92]通过在N, O双掺杂的CNT上原位生长 NiCo_2O_4 纳米片制备出具有双功能催化活性的复合膜作为纤维状ZAB的空气正极(图5(a)~(c)), 并表现出良好的机械稳定性、循环稳定性和电化学性能(0.25 mA cm^{-2} 下表现出1.18 V稳定的高放电平台, 最大功率密度可达 3.87 mW cm^{-2})(图5(d)~(f)). Gangadharan等人^[93]则通过将 NiCo_2O_4 纳米线阵列锚定在碳纳米管海绵上, 形成具有双功能催化作用的自支撑空气正极, 表现出良好的ORR和OER催化活性. 碳纳米管海绵的三维结构

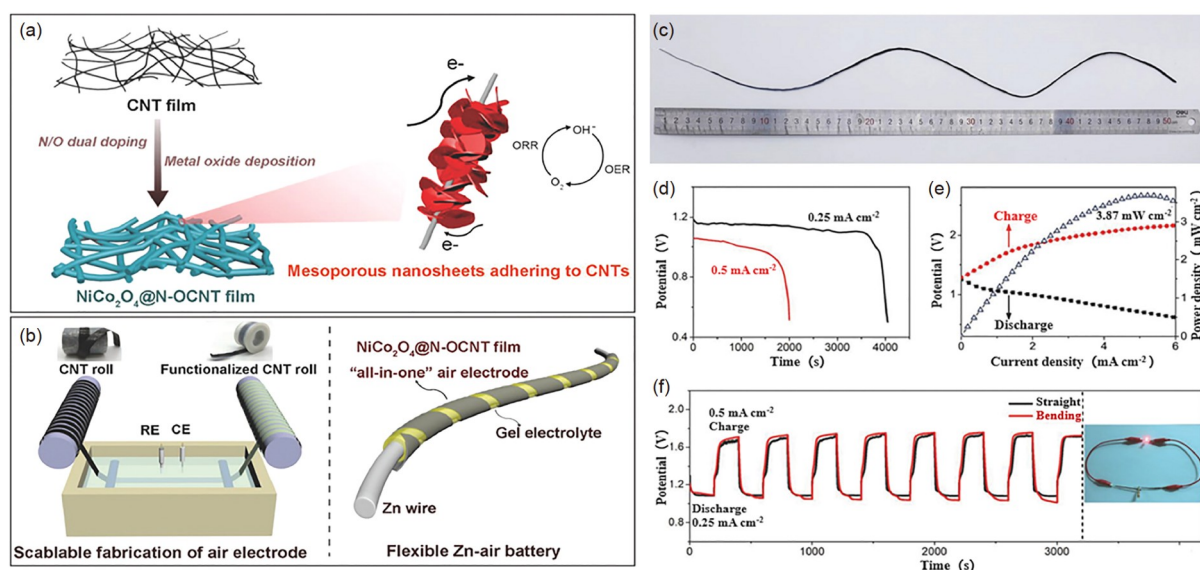


图 5 (网络版彩图) (a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{N-OCNT}$ 的制备过程与方法; (b) 可持续生产方法(左)及组装而成的纤维状FZAB示意图(右); (c) 纤维状FZAB实物光学照片; (d) 纤维状FZAB在0.25和0.5 mA cm^{-2} 电流密度下的放电曲线; (e) 纤维状FZAB的功率密度和充放电极化曲线; (f) 纤维状FZAB在拉伸和弯曲状态下的充放电循环曲线

Figure 5 (Color online) (a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{N-OCNT}$ preparation process and method; (b) sustainable production method (left) and schematic diagram of fiber like FZAB assembled (right); (c) fibrous FZAB physical optical photo; (d) discharge curves of fibrous FZAB at current densities of 0.25 and 0.5 mA cm^{-2} ; (e) power density and charge discharge polarization curve of fibrous FZAB; (f) charge discharge cycle curves of fibrous FZAB under stretching and bending conditions.

扩大了反应物与催化剂的接触面积, 增加了反应活性位点, 从而提高了材料的催化性能. 组装而成的可充电锌空气电池表现出1.42 V的开路电压, 能量密度为706 Wh kg^{-1} , 最大功率密度达到160 mW cm^{-2} . Pendashteh等人^[94]通过CVD直接纺丝法和水热法制备了具有可控缺陷密度的N掺杂自支撑碳纳米管纤维(CNTF)双功能空气正极, 表现出优异的双功能催化活性($\Delta E = E_{j=10} - E_{1/2} = 0.81 \text{ V}$). 组装而成的可充电锌空气电池也表现出优异的性能, 具有698 mA h g^{-1} 的高容量和838 Wh kg^{-1} 的高能量密度.

4.2 含CNT的双功能催化剂

纯CNT通常表现出低库仑效率, 催化效率较低. 而由过渡金属(Co, Mn, Fe, Ni等)化合物和杂原子(N, P, S, B等)掺杂的CNT杂化电催化剂表现出优异的ORR/OER双功能活性. 由于掺杂剂和CNT材料之间的尺寸和电负性差异, 掺杂的杂原子可以使相邻的碳原子极化, 导致电中性的破坏, 改变了电荷分布, 提高了杂化催化剂的电催化性能^[95]. 而过渡金属化合物与杂原子掺杂CNT在界面处存在强耦合的协同效应^[96,97], 增加

了ORR和OER的反应活性位点, 进一步促进了电极容量及反应速率.

传统刚性电池的应用环境相对比较单一, 不需要进行复杂的应力形变, 因此其电极通常采用涂覆、浸渍等简单的方法在导电基底负载催化剂便足以满足大部分的应用场景. 而柔性空气电池则需要在经历复杂机械形变的条件下, 保持结构和电池性能的循环稳定性, 所以需要采用更为牢固的方法在柔性基底上负载含CNT的双功能催化剂以组成结构更为稳定的柔性自支撑空气正极.

常用的涂覆沉积法是将含CNT的混合催化剂负载在非CNT柔性衬底上组成柔性空气正极, 负载的CNT混合催化剂提供双功能催化活性, 非CNT衬底提供机械柔性. 该方法制备的空气正极虽然具有一定的柔性, 可以满足简单的拉伸弯曲形变, 但是催化剂与基底的弱物理相互作用在机械变形下容易产生分离脱落, 造成电池性能的严重恶化. 不仅如此, 沉积的催化剂可能埋于基底的内部, 减小了与空气和电解质的接触面积, 降低了电池效率和能量密度.

因此, 另一种通过在非CNT衬底上原位合成含

CNT的混合双功能催化剂的方法可以提供催化剂与基底之间更加牢固的化学键连接, 能够承受更强的机械变形, 同时还可以促进反应过程中的电荷转移和质量扩散^[98]. Liu等人^[99]通过在碳布(CC)上生长嵌入金属钴纳米颗粒(Co NPs)的N掺杂CNT阵列(Co@NCNTAs/CC)作为自支撑空气正极用于柔性锌空气电池. 由Co@NCNTAs/CC作为空气正极制备而成的柔性固态ZAB的比容量在 2 mA cm^{-2} 电流密度下为 368 mA h g^{-1} , 功率密度达到 38.6 mW cm^{-2} , 这远远高于使用Pt/C和 IrO_2 混合催化剂的ZAB. 之后, Liu等人^[82]又通过类似的方法在碳纤维布(CFC)上生长嵌入钴铁纳米颗粒(CoFe NPs)的N掺杂CNT阵列(CoFe@NCNT/CFC)作为自支撑空气正极, 同样也表现出优于常用贵金属催化剂Pt/C和 IrO_2 的双功能催化活性(在 10 mA cm^{-2} 电流密度下, ORR的半波电势为 0.873 V , OER的电势为 1.506 V); 用作柔性固态锌空气电池时, 也表现出 1.426 V 的高开路电压, 37.7 mW cm^{-2} 的大功率密度, 69%的高初始能量效率以及良好的机械稳定性. 此外, CoFe@NCNT/CFC空气正极即使在极端弯曲条件下也表现出优异的柔韧性. Zhang等人^[100]成功将FeCo纳米合金修饰的氮掺杂碳纳米管(CNT)锚定在掺氮2D MXene纳米片上制备了一种3D结构的新型双功能催化剂(Fe/Co-CNT@MXene-8), 用于柔性锌空气电池(FZAB). 生成的催化剂表现出对ORR和OER的高稳定性以及优异的催化活性, ORR和OER双功能活性电压高达 0.73 V (vs.RHE), 超过了Pt/C和 RuO_2 及其他大部分贵金属催化剂. 作为空气正极组装而成的FZAB也表现出优异的充放电循环稳定性和耐久性. Fe/Co-CNT@MXene-8优异的性能得益于1D碳纳米管(CNT)与2DMXene纳米片组成的独特3D结构保证了电荷的流畅传输; 杂原子N的掺杂改善了表面缺陷和势能; 拥有大比表面积的碳纳米管(CNT)提供了更多暴露的活性位点以及FeCo纳米粒子的协同作用, 这些因素共同提升了其催化活性^[100]. Lei等人^[101]以金属有机框架(MOFs)和氮掺杂碳纳米管(N-CNT)为前体, 合成高效且低成本的双功能NiFe纳米颗粒并嵌入氮掺杂碳管(NiFe/N-CNT)电催化剂用于柔性锌空气电池(FZAB)空气正极. 嵌入的NiFe纳米颗粒可以增强 OH^- 和氧分子的吸附, 促进ORR和OER的反应速率, 组装而成的全固态柔性锌空气电池(FZAB)也具有高能量密度和高容量.

综上所述, 无论是作为柔性导电基底还是双功能

催化剂成分, 碳纳米管及其宏观组件材料在柔性电池领域中均表现出广阔的应用前景. 但遗憾的是, 目前针对CNT基柔性自支撑空气正极的研究仍处于起步阶段, 依旧面临众多挑战, 对自支撑空气电极本身的力学性能研究也几乎处于空白. 用作自支撑柔性导电基底的宏观碳纳米管组件, 由于组件内单个CNT之间的弱相互作用和较大的接触电阻, 导致其机械性能与电学性能并不理想. 通过金属纳米颗粒将相邻CNT焊接起来或通过添加其他导电碳纳米颗粒以形成交联结构是一种有效的解决思路^[98]. 除了机械性能和电学性能需要进一步提升外, CNT宏观组件的可持续制备也直接决定其在柔性电池领域的实际应用, 因此, 探索开发CNT宏观组件的可持续生产方法同样至关重要.

此外, 基于CNT的柔性自支撑空气正极的柔韧性与机械稳定性除了与柔性基底自身结构性质有关, 还受到电极器件的长度、弯曲角度和弯曲半径的影响^[102]. 实验表明, 在弯曲角度和弯曲半径相同的情况下, 较长的电极器件表现出更为均匀的应力分布, 具有更好的柔韧性和机械稳定性. 当器件长度与弯曲角度相同时, 弯曲半径越大, 电极结构受到弯曲的影响越小. 类似的, 当另外两个条件不变时, 弯曲角度越小, 受到影响越小.

5 结论与展望

柔性锌空气电池(FZAB)由于其高能量密度、安全性、环境友好性、低成本和优异的机械柔性而被认为是便携式可穿戴电子设备的理想能源存储器件. 过去十几年, 研究人员为开发和设计高性能FZAB做出了巨大的努力, 但遗憾的是, 目前针对FZAB的研发和应用仍然处于实验室阶段, 其商业化应用依旧面临着众多挑战, 尤其是循环特性以及器件的机械稳定性. 在动态循环变形中保持机械稳定性和电化学稳定性是其能否进行大规模实际应用的关键. 因此, 将锌空气电池的柔性化设计和高性能空气正极设计相结合是克服这些挑战的有效方案. 目前对于锌空气电池的柔性化设计主要集中在电池体系宏观结构的柔性化, 大部分设计都还是通过各柔性化组件之间较弱的物理连接为主, 循环稳定性有待提高, 因此需要构建各电池组件之间更稳定的连接, 尤其是提高电解质与电极界面之间的机械稳定性.

相比于宏观角度上柔性结构的设计和组装的优化, 电池各组件自身的柔性化更是值得关注和研究的方向。其中, 针对柔性锌负极的优化设计在大部分文献中较少进行讨论。常用作锌负极材料的锌棒/丝虽然具有一定的柔性, 可以满足简单的机械变形, 但难以满足柔性锌空气电池未来日益复杂的应用环境。而采用螺旋状的锌弹簧材料作为锌负极不仅可以满足基本的弯曲变形, 还具备可拉伸性能。因此提升柔性锌空气电池在复杂机械变形下的机械稳定性, 针对锌负极的柔性化设计也十分关键。众所周知, 液态电解质难以满足柔性锌空气电池的应用条件, 因此开发兼具良好机械柔韧性、离子导电性以及大规模可加工性的固态/准固态电解质是推动柔性锌空气电池发展需要努力的方向。除此之外, 柔性空气正极的性能极大程度上直接决定了FZAB的性能, 而具有自身结构优势的柔性自支撑空气正极在近些年来得到了迅速的发展。CNT具有优良的物理化学特性, 是构建FZAB自支撑空气正极的优良材料。无论是作为自支撑空气正极的柔性基底提高电池机械强度、柔性及导电性, 还是作为双功能催化剂组分来促进ORR/OER反应效率, CNT材料都表现出良好的效果。但目前FZAB中应用的大多都是CNT 2D薄膜和3D海绵, 其性能相比于可编织的CNT纤维来说相差很大。CNT具有接近金属的电导率, 同时是良好的双功能催化剂(组分或载体), 而且纤维结构可以加捻形成可“呼吸”的空气正极结构。因此, 开发兼具电极集流体、催化剂及空气正极结构的自支撑CNT空气纤维电极具有重要意义, 是提升FZAB电池性能(包括

物理柔性、抗弯折及电化学)的重要手段之一。然而, 由于目前大规模生产碳纳米管及其宏观组件材料的工艺还未成熟, 碳纳米管结构功能化的可控性以及宏观碳纳米管材料的组装工艺仍未完善, 使得碳纳米管材料在柔性锌空气电池中的应用仍处于实验室阶段, 亟待研究人员进一步克服相关难题, 促进其商业化。

除了在柔性结构的设计和优化方面FZAB面临的上述种种挑战之外, 在电池性能的提升方面FZAB同样需要克服空气电池体系所共同面临的一些难题, 主要可以包括以下几点。首先, 锌空气电池体系中最核心的ORR/OER反应发生在三相界面处, 其反应速率直接决定着电池性能的好坏。因此需要优化空气正极处的界面工程, 而适当的亲疏水处理是一种有效的方案。不仅可以构建稳定的三相界面, 提供更多暴露的活性位点, 还可以提高氧气在三相边界处的传输效率, 提升ORR/OER反应效率。其次, ORR/OER本身的反应速率十分缓慢, 需要通过添加双功能催化剂来降低其反应势垒, 提高反应速率。虽然近些年来已经研究了众多不同种类的双功能催化剂, 但对于催化剂材料内部的相互作用、协同作用以及双功能催化机理仍需要进一步明确阐明, 才能从源头上找到提升双功能氧反应催化剂催化性能的方向。最后, 需要减少电池质量以及电极结构中非活性物质的添加, 增加柔性自支撑空气正极的比表面积以负载更多的催化物质, 进而提升柔性锌空气电池的能量密度和功率密度。对上述难题的科研攻关, 都将进一步推动CNT材料在柔性自支撑空气正极中的实际应用, 促进柔性锌空气电池商业化进程。

参考文献

- 1 Wu Z, Wang Y, Liu X, et al. Carbon-nanomaterial-based flexible batteries for wearable electronics. *Adv Mater*, 2019, 31: 1800716
- 2 Manthiram A. An outlook on lithium ion battery technology. *ACS Cent Sci*, 2017, 3: 1063–1069
- 3 Service R F. Lithium-sulfur batteries poised for leap. *Science*, 2018, 359: 1080–1081
- 4 Zhu Q, Zhao D, Cheng M, et al. A new view of supercapacitors: Integrated supercapacitors. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1901081
- 5 Liu J N, Zhao C X, Wang J, et al. A brief history of zinc-air batteries: 140 years of epic adventures. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 4542–4553
- 6 Nie W Q, Sun J D, Xu S, et al. Research progress in supercapacitors based on flexible textile fiber (in Chinese). *J Textile Res*, 2022, 43: 200–206, 216 [聂文琪, 孙江东, 许帅, 等. 柔性纺织纤维基超级电容器研究进展. *纺织学报*, 2022, 43: 200–206, 216]
- 7 Liu M, Zhang S, Liu S, et al. CNT/STF/Kevlar-based wearable electronic textile with excellent anti-impact and sensing performance. *Compos Part A-Appl Sci Manuf*, 2019, 126: 105612
- 8 Yang X, Li S, Ye D, et al. Integrated bifunctional oxygen electrodes for flexible zinc-air batteries: From electrode designing to wearable energy storage. *Adv Mater Technologies*, 2022, 7: 2100673
- 9 Lang X, Hu Z, Wang C. Bifunctional air electrodes for flexible rechargeable Zn-air batteries. *Chin Chem Lett*, 2021, 32: 999–1009

- 10 Shang N, Wang K, Wei M, et al. Challenges for large scale applications of rechargeable Zn-air batteries. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 16369–16389
- 11 Wu B, Zhang G, Yan M, et al. Graphene scroll-coated α -MnO₂ nanowires as high-performance cathode materials for aqueous Zn-ion battery. *Small*, 2018, 14: 1703850
- 12 Varnell J A, Tse E C M, Schulz C E, et al. Identification of carbon-encapsulated iron nanoparticles as active species in non-precious metal oxygen reduction catalysts. *Nat Commun*, 2016, 7: 12582
- 13 von Wald Cresce A, Xu K. Aqueous lithium-ion batteries. *Carbon Energy*, 2021, 3: 721–751
- 14 Li Y, Dai H. Recent advances in zinc-air batteries. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5257–5275
- 15 Pan J, Xu Y Y, Yang H, et al. Advanced architectures and relatives of air electrodes in Zn-air batteries. *Adv Sci*, 2018, 5: 1700691
- 16 Gu P, Zheng M, Zhao Q, et al. Rechargeable zinc-air batteries: A promising way to green energy. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 7651–7666
- 17 See D M, White R E. Temperature and concentration dependence of the specific conductivity of concentrated solutions of potassium hydroxide. *J Chem Eng Data*, 1997, 42: 1266–1268
- 18 Sun W, Ma M, Zhu M, et al. Chemical buffer layer enabled highly reversible Zn anode for deeply discharging and long-life Zn-air battery. *Small*, 2022, 18: 2106604
- 19 Khezri R, Rezaei Motlagh S, Etesami M, et al. Stabilizing zinc anodes for different configurations of rechargeable zinc-air batteries. *Chem Eng J*, 2022, 449: 137796
- 20 Deng Y P, Liang R, Jiang G, et al. The current state of aqueous Zn-based rechargeable batteries. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 1665–1675
- 21 Zhu Y, Yang X, Liu T, et al. Flexible 1D batteries: Recent progress and prospects. *Adv Mater*, 2020, 32: 1901961
- 22 Lv B, Zeng S, Yang W, et al. *In-situ* embedding zeolitic imidazolate framework derived Co-N-C bifunctional catalysts in carbon nanotube networks for flexible Zn-air batteries. *J Energy Chem*, 2019, 38: 170–176
- 23 Chen X, Yan Z, Yu M, et al. Spinel oxide nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon nanofibers as a robust and self-standing bifunctional oxygen cathode for Zn-air batteries. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 24868–24876
- 24 Xiao X, Zheng Z, Zhong X, et al. Rational design of flexible Zn-based batteries for wearable electronic devices. *ACS Nano*, 2023, 17: 1764–1802
- 25 Fu J, Cano Z P, Park M G, et al. Electrically rechargeable zinc-air batteries: Progress, challenges, and perspectives. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604685
- 26 Caramia V, Bozzini B. Materials science aspects of zinc-air batteries: A review. *Mater Renew Sustain Energy*, 2014, 3: 28
- 27 Xu M, Dou H, Zhang Z, et al. Hierarchically nanostructured solid-state electrolyte for flexible rechargeable zinc-air batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202117703
- 28 Pan Z, Chen H, Yang J, et al. CuCo₂S₄ nanosheets@N-doped carbon nanofibers by sulfurization at room temperature as bifunctional electrocatalysts in flexible quasi-solid-state Zn-air batteries. *Adv Sci*, 2019, 6: 1900628
- 29 Lu Q, Yu J, Zou X, et al. Self-catalyzed growth of Co, N-codoped CNTs on carbon-encased CoS_x surface: A noble-metal-free bifunctional oxygen electrocatalyst for flexible solid Zn-air batteries. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1904481
- 30 Fang G, Gao J, Lv J, et al. Multi-component nanoporous alloy/(oxy)hydroxide for bifunctional oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn-air batteries. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 268: 118431
- 31 Pei Z, Huang Y, Tang Z, et al. Enabling highly efficient, flexible and rechargeable quasi-solid-state Zn-air batteries via catalyst engineering and electrolyte functionalization. *Energy Storage Mater*, 2019, 20: 234–242
- 32 Fang W, Zhao J, Zhang W, et al. Recent progress and future perspectives of flexible Zn-Air batteries. *J Alloys Compd*, 2021, 869: 158918
- 33 Ge H, Li G, Shen J, et al. Co₄N nanoparticles encapsulated in N-doped carbon box as tri-functional catalyst for Zn-air battery and overall water splitting. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 275: 119104
- 34 Xu Q, Jiang H, Li Y, et al. In-situ enriching active sites on co-doped Fe-Co₄N@N-C nanosheet array as air cathode for flexible rechargeable Zn-air batteries. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 256: 117893
- 35 Li X Y, Zhang Z H, Yao J M. Research progress in flexible micro supercapacitor based on printing technology (in Chinese). *J Textile Res*, 2022, 43: 197–202, 212 [李晓燕, 张智慧, 姚继明. 基于印刷技术制备柔性微型电容器的研究进展. *纺织学报*, 2022, 43: 197–202, 212]
- 36 Park J, Park M, Nam G, et al. All-solid-state cable-type flexible zinc-air battery. *Adv Mater*, 2015, 27: 1396–1401
- 37 Younesi R, Hahlin M, Treskow M, et al. Ether based electrolyte, LiB(CN)₄ salt and binder degradation in the Li-O₂ battery studied by hard X-ray

- photoelectron spectroscopy (HAXPES). *J Phys Chem C*, 2012, 116: 18597–18604
- 38 Papp J K, Forster J D, Burke C M, et al. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) binder degradation in Li-O₂ batteries: A consideration for the characterization of lithium superoxide. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 1169–1174
- 39 Nasybulin E, Xu W, Engelhard M H, et al. Stability of polymer binders in Li-O₂ batteries. *J Power Sources*, 2013, 243: 899–907
- 40 An L, Li Y, Luo M, et al. Atomic-level coupled interfaces and lattice distortion on CuS/NiS₂ nanocrystals boost oxygen catalysis for flexible Zn-air batteries. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1703779
- 41 Kushima A, Koido T, Fujiwara Y, et al. Charging/discharging nanomorphology asymmetry and rate-dependent capacity degradation in Li-oxygen battery. *Nano Lett*, 2015, 15: 8260–8265
- 42 Zhang Y G, Deng Y P, Wang J Y, et al. Recent progress on flexible Zn-air batteries. *Energy Storage Mater*, 2021, 35: 538–549
- 43 Yu P, Wang L, Sun F, et al. Co nanoislands rooted on Co-N-C nanosheets as efficient oxygen electrocatalyst for Zn-air batteries. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901666
- 44 Manthiram A, Yu X, Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 16103
- 45 Ma L, Chen S, Wang D, et al. Super-stretchable zinc-air batteries based on an alkaline-tolerant dual-network hydrogel electrolyte. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803046
- 46 Ye L, Hong Y, Liao M, et al. Recent advances in flexible fiber-shaped metal-air batteries. *Energy Storage Mater*, 2020, 28: 364–374
- 47 Chen X, Zhong C, Liu B, et al. Atomic layer Co₃O₄ nanosheets: The key to knittable Zn-air batteries. *Small*, 2018, 14: 1702987
- 48 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
- 49 Shen Y, Yang F F, Li N. Preparation and sensing performance of carbon nanotubes loaded on composite fiber membranes (in Chinese). *J Silk*, 2021, 58: 061101 [沈悦, 杨芳芳, 李楠. 复合纤维膜负载碳纳米管的制备及传感性能. *丝绸*, 2021, 58: 061101]
- 50 Cao R, Chen S, Wang Y, et al. Functionalized carbon nanotubes as phase change materials with enhanced thermal, electrical conductivity, light-to-thermal, and electro-to-thermal performances. *Carbon*, 2019, 149: 263–272
- 51 Su Y, Zhang Y. Carbon nanomaterials synthesized by arc discharge hot plasma. *Carbon*, 2015, 83: 90–99
- 52 Wei N, Tian Y, Liao Y, et al. Carbon nanotubes: Colors of single-wall carbon nanotubes. *Adv Mater*, 2021, 33: 2170060
- 53 Thirumal V, Yuvakkumar R, Senthil Kumar P, et al. Morphology investigation on direct growth ultra-long CNTs by chemical vapour deposition method for high performance HER applications. *Fuel*, 2022, 330: 125532
- 54 Jia X, Wei F. Advances in production and applications of carbon nanotubes. *Top Curr Chem (Z)*, 2017, 375: 18
- 55 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 56 Rathinavel S, Priyadarshini K, Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Mater Sci Eng-B*, 2021, 268: 115095
- 57 Alkallas F H, Toghan A, Ahmed H A, et al. Catalytic performance of NiO nanoparticles decorated carbon nanotubes via one-pot laser ablation method against methyl orange dye. *J Mater Res Tech*, 2022, 18: 3336–3346
- 58 Sealy C. Carbon nanotubes get drawn into alignment. *Nano Today*, 2022, 43: 101443
- 59 José-Yacamán M, Miki-Yoshida M, Rendón L, et al. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 202–204
- 60 Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 1996, 273: 483–487
- 61 Gakis G P, Termine S, Trompeta A F A, et al. Unraveling the mechanisms of carbon nanotube growth by chemical vapor deposition. *Chem Eng J*, 2022, 445: 136807
- 62 Cheng H M, Li F, Su G, et al. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3282–3284
- 63 Ajayan P M, Charlier J C, Rinzler A G. Carbon nanotubes: From macromolecules to nanotechnology. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1999, 96: 14199–14200
- 64 Venkataraman A, Amadi E V, Chen Y, et al. Carbon nanotube assembly and integration for applications. *Nanoscale Res Lett*, 2019, 14: 220
- 65 Giannakopoulou T, Pilatos G, Todorova N, et al. Effect of processing temperature on growing bamboo-like carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Mater Today Chem*, 2021, 19: 100388
- 66 Hou P X, Zhang F, Zhang L, et al. Synthesis of carbon nanotubes by floating catalyst chemical vapor deposition and their applications. *Adv*

- [Funct Mater](#), 2022, 32: 2108541
- 67 Liu W H, Lin Y X, Xiong J, et al. Research progress in flexible carbon based nanofiber membranes (in Chinese). *J Silk*, 2020, 57: 121101 [刘伟红, 林怡雪, 熊杰, 等. 柔性碳基纳米纤维膜的研究进展. *丝绸*, 2020, 57: 121101]
 - 68 Niu M, Cui C, Tian R, et al. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes in carbon nanotube fibers under tension-torsion loading. [RSC Adv](#), 2022, 12: 30085–30093
 - 69 De Volder M F L, Tawfick S H, Baughman R H, et al. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. [Science](#), 2013, 339: 535–539
 - 70 Li Q W, Li Y, Zhang X F, et al. Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers. [Adv Mater](#), 2007, 19: 3358–3363
 - 71 Hong S, Myung S. A flexible approach to mobility. [Nat Nanotech](#), 2007, 2: 207–208
 - 72 Peng L M, Zhang Z Y, Wang S, et al. Carbon based nanoelectronics: Materials and devices (in Chinese). [Sci Sin Tech](#), 2014, 44: 1071–1086 [彭练矛, 张志勇, 王胜, 等. 碳基纳电子材料与器件. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1071–1086]
 - 73 Dominguez-Alfaro A, Chau N D Q, Yan S, et al. Electrochemical modification of carbon nanotube fibres. [Nanoscale](#), 2022, 14: 9313–9322
 - 74 Wang F, Zhao S, Jiang Q, et al. Advanced functional carbon nanotube fibers from preparation to application. [Cell Rep Phys Sci](#), 2022, 3: 100989
 - 75 Vigolo B, Penicaud A, Coulon C, et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. [Science](#), 2000, 290: 1331–1334
 - 76 Jiang K, Li Q, Fan S. Spinning continuous carbon nanotube yarns. [Nature](#), 2002, 419: 801
 - 77 Li Y L, Kinloch I A, Windle A H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. [Science](#), 2004, 304: 276–278
 - 78 Yadav M D, Dasgupta K, Patwardhan A W, et al. High performance fibers from carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and applications in composites—A review. [Ind Eng Chem Res](#), 2017, 56: 12407–12437
 - 79 Zhang M, Atkinson K R, Baughman R H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. [Science](#), 2004, 306: 1358–1361
 - 80 Shang Y, Wang Y, Li S, et al. High-strength carbon nanotube fibers by twist-induced self-strengthening. [Carbon](#), 2017, 119: 47–55
 - 81 Li J, Alsudairi A, Ma Z F, et al. Asymmetric volcano trend in oxygen reduction activity of Pt and non-Pt catalysts: *In situ* identification of the site-blocking effect. [J Am Chem Soc](#), 2017, 139: 1384–1387
 - 82 Liu L, Zhang X, Yan F, et al. Self-supported N-doped CNT arrays for flexible Zn-air batteries. [J Mater Chem A](#), 2020, 8: 18162–18172
 - 83 Zhang X, Wang X, Guan Z, et al. An ultrastable rechargeable zinc-air battery using a janus superwetting air electrode. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2022, 14: 52849–52856
 - 84 Gupta N, Toh T, Fatt M W, et al. Paper like free-standing hybrid single-walled carbon nanotubes air electrodes for zinc-air batteries. [J Solid State Electrochem](#), 2012, 16: 1585–1593
 - 85 Tang K, Hu H, Xiong Y, et al. Hydrophobization engineering of the air-cathode catalyst for improved oxygen diffusion towards efficient zinc-air batteries. [Angew Chem Int Ed](#), 2022, 61: e202202671
 - 86 Xue Y H, Hu X B, Zhang Q, et al. Structure design of graphene based electrode materials and its application in secondary battery (in Chinese). [Sci Sin Tech](#), 2015, 45: 1227–1244 [薛迎辉, 胡雪波, 张琴, 等. 石墨烯基电极材料结构设计及其在二次电池中的应用. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 1227–1244]
 - 87 Wang J, Hu K R, Zhang L F, et al. Application progress of fiber materials in flexible wearable zinc batteries (in Chinese). *J Textile Res*, 2022, 43: 192–199 [王津, 胡开瑞, 张刘飞, 等. 纤维材料在柔性可穿戴锌电池中的应用进展. *纺织学报*, 2022, 43: 192–199]
 - 88 Li B Q, Zhang S Y, Wang B, et al. A porphyrin covalent organic framework cathode for flexible Zn-air batteries. [Energy Environ Sci](#), 2018, 11: 1723–1729
 - 89 Li B, Zhang S, Chen X, et al. One-pot synthesis of framework porphyrin materials and their applications in bifunctional oxygen electrocatalysis. [Adv Funct Mater](#), 2019, 29: 1901301
 - 90 Ye C W, Wang Y, Xu L. Preparation and electrochemical properties of cobalt-based hierarchical porous composite carbon materials (in Chinese). *J Textile Res*, 2021, 42: 57–63 [叶成伟, 汪屹, 徐岚. 钴基分级多孔复合碳材料的制备及其电化学性能. *纺织学报*, 2021, 42: 57–63]
 - 91 Liu X, Park M, Kim M G, et al. Integrating NiCo alloys with their oxides as efficient bifunctional cathode catalysts for rechargeable zinc-air batteries. [Angew Chem Int Ed](#), 2015, 54: 9654–9658
 - 92 Zeng S, Tong X, Zhou S, et al. All-in-one bifunctional oxygen electrode films for flexible Zn-air batteries. [Small](#), 2018, 14: 1803409
 - 93 Gangadharan P K, Bhangre S N, Kabeer N, et al. NiCo₂O₄ nanoarray on CNT sponge: A bifunctional oxygen electrode material for rechargeable

- Zn-air batteries. *Nanoscale Adv*, 2019, 1: 3243–3251
- 94 Pendashteh A, Palma J, Anderson M, et al. Doping of self-standing CNT fibers: Promising flexible air-cathodes for high-energy-density structural Zn-air batteries. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1: 2434–2439
- 95 Li J, Liu G, Liu B, et al. An extremely facile route to Co₂P encased in N,P-codoped carbon layers: Highly efficient bifunctional electrocatalysts for ORR and OER. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 1365–1374
- 96 Bian J, Cheng X, Meng X, et al. Nitrogen-doped NiCo₂O₄ microsphere as an efficient catalyst for flexible rechargeable zinc-air batteries and self-charging power system. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 2296–2304
- 97 Han J, Meng X, Lu L, et al. Single-atom Fe-N_x-C as an efficient electrocatalyst for zinc-air batteries. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1808872
- 98 Zhu S, Sheng J, Chen Y, et al. Carbon nanotubes for flexible batteries: Recent progress and future perspective. *Natl Sci Rev*, 2020, 8: 261
- 99 Liu L, Wang Y, Yan F, et al. Cobalt-encapsulated nitrogen-doped carbon nanotube arrays for flexible zinc-air batteries. *Small Methods*, 2020, 4: 1900571
- 100 Zhang C, Dong H, Chen B, et al. 3D MXene anchored carbon nanotube as bifunctional and durable oxygen catalysts for Zn-air batteries. *Carbon*, 2021, 185: 17–26
- 101 Lei H, Wang Z, Yang F, et al. NiFe nanoparticles embedded N-doped carbon nanotubes as high-efficient electrocatalysts for wearable solid-state Zn-air batteries. *Nano Energy*, 2020, 68: 104293
- 102 Li H, Tang Z, Liu Z, et al. Evaluating flexibility and wearability of flexible energy storage devices. *Joule*, 2019, 3: 613–619

Research progress in flexible zinc-air battery cathode based on carbon nanotube materials

LIU XinYu, YU Long, CHEN KunLin, QIU Hua & GU Peng

School of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214000, China

As a promising technology for portable electronics, secondary flexible zinc-air batteries have received immense attention in the past decade, particularly for the design and research of the air electrode. Herein, we focused on the most recent developments of the self-supporting air electrode based on carbon nanotube (CNT) materials. We first summarized the synthetic and fabrication methods of CNT and its structure-activity relationship. Section 2 describes the working mechanism and flexible design of the battery. Further, a detailed discussion of the recent advancements in flexible self-supporting air-positive electrodes based on CNTs is provided. As a new development, flexible zinc-air batteries are also discussed separately. Finally, conclusions are presented, followed by a future perspective on fiber-shaped CNT self-supporting air cathode.

flexible zinc-air battery, carbon nanotubes, flexible design, self-supporting air electrode

doi: [10.1360/SST-2023-0178](https://doi.org/10.1360/SST-2023-0178)