

专题: 柔性电子

柔性纤维状超级电容器的研究进展*

张鑫¹⁾ 陈星¹⁾ 白天¹⁾ 游兴艳¹⁾ 赵鑫¹⁾ 刘向阳²⁾ 叶美丹^{1)3)†}

1) (厦门大学物理科学与技术学院, 生物仿生及软物质研究院, 厦门 361005)

2) (新加坡国立大学理学院, 新加坡 119077)

3) (厦门大学九江研究院, 九江 332000)

(2020年1月24日收到; 2020年2月13日收到修改稿)

随着柔性电子产品的不断发展, 纤维状超级电容器 (fiber-shaped supercapacitors, FSCs) 凭借其重量轻、体积可控、弯曲拉伸性能好、可编织等优点引起了广泛关注. FSCs 凭借着独特的一维纤维结构, 可以与其他各类用电器件和发电器件等复合成多功能集成柔性电子器件, 在可穿戴电子织物领域有着巨大的应用前景, 被人们寄予了厚望. 本文叙述了 FSCs 的最新进展, 首先介绍了不同的纤维基底并分析了各自的优缺点; 接着, 总结了用于 FSCs 的碳材料、金属氧化物、金属硫化物、导电聚合物和混合纳米复合材料等电极材料, 通过分析不同电极材料之间的区别和特性, 表明不同的电极材料适用于不同用途的 FSCs; 然后, 总结了 FSCs 在与其他元器件复合形成集成器件方面的应用, 包括与一般用电器件、传感器、其他光电转化等发电器件集成复合器件并应用到实际场景; 最后, 通过总结近年来 FSCs 研究所取得的成果, 概述该领域当前面临的挑战, 针对性地提出了目前 FSCs 发展的瓶颈和问题, 并提出了对未来发展方向的设想和建议.

关键词: 纤维状, 超级电容器, 基底, 材料, 应用**PACS:** 82.47.Uv, 84.60.Ve, 61.46.-w, 85.85.+j**DOI:** 10.7498/aps.69.20200159

1 引言

随着科学技术的进步和社会的发展, 能源危机问题越来越引起人们的关注. 近年来, 各种新能源设备, 如钙钛矿太阳能电池、染料/量子点敏化太阳能电池、锂离子电池和超级电容器等蓬勃发展. 其中, 超级电容器由于其快速充放电性能、高功率密度、长循环寿命和卓越的可逆性而受到广泛研究^[1,2], 相关研究工作数量逐年上升 (图 1). 此外, 随着人们生活水平的提高, 可穿戴、可弯曲、可折叠、甚至可拉伸的电子产品受到了愈来愈多的青睐^[3,4]. 伴随着柔性电子产品的发展, 迫切需要开发相匹配的轻量化、柔性、可穿戴的储能设备, 因此柔性电源的开发越来越受重视^[5]. 超级电容器

(supercapacitors, SCs) 作为一种储能器件, 具有体积可控、结构可变形、安全可靠等特点, 可广泛应用于便携式集成功能电子产品的各种大功率电源中^[6-9]. 与传统电容器、锂/钠/镁离子电池等相比, SCs 具有更高的功率密度、更快的充电速率、更长

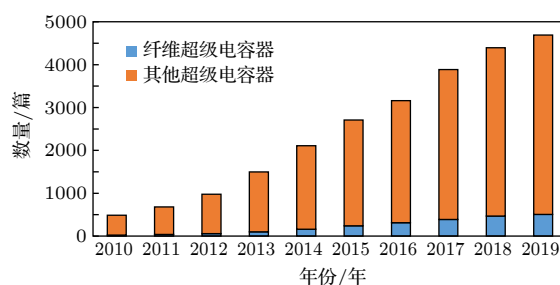


图 1 近 10 年来 SCs 文章数量

Fig. 1. Numbers of articles on supercapacitors in the past decade.

* 福建省自然科学基金面上项目 (批准号: 2017J01026) 和厦门大学校长基金 (批准号: 20720180012) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mdye@xmu.edu.cn

的循环寿命^[10-14]. 最重要的是, SCs 凭借基底的多样性可以实现储能器件的柔性、可编织性、可穿戴性, 作为柔性可穿戴电子产品的储能器件展现出巨大的优势^[15-17]. 到目前为止, 不同类型的可穿戴 SCs 与其他的各类可穿戴器件的复合促进了柔性 SCs 向柔性、可编织、可穿戴、可拉伸、亲肤等方面发展^[18].

根据 SCs 的不同储能方式, 可将其主要分为三类: 双电层 SCs、赝电容 SCs 和混合型 SCs^[19]. 双电层 SCs 的工作原理是基于电荷以静电方式存储在两个电极界面形成的双电层中^[20]; 赝电容 SCs 的工作原理是通过电极和电解质的可逆氧化还原反应的电荷转移来存储能量^[21](图 2), 混合型 SCs 是双电层 SCs 和赝电容 SCs 的组合. 电极材料也是影响 SCs 性能的主要因素之一. 研究者们已经尝试了许多材料, 例如 RuO_2 ^[22], MnO_2 ^[23], MoS ^[24], MnS ^[25], ZnO ^[26], Co_3O_4 ^[27], CoS ^[28] 等. 这些材料因法拉第氧化还原活性高、原料种类繁多和环境友好而被广泛用作电极材料^[29].

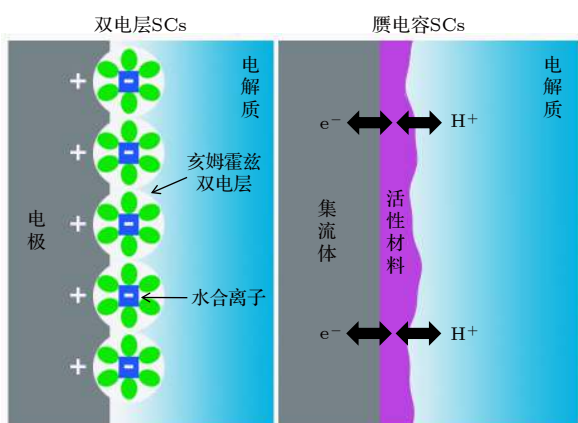


图 2 SCs 储能工作机理示意图

Fig. 2. Schematic diagrams of the working mechanism of supercapacitors.

此外, 根据 SCs 的基底材料, 可以将其主要分为三维平面状 SCs、二维薄膜状 SCs 和一维纤维状超级电容器 (fiber-shaped supercapacitors, FSCs), 如图 3 所示. 虽然这些类型大部分都是柔性和可弯曲的, 但 FSCs 可以实现更强的弯折能力和一维结构优异的可编织性. 平面状 SCs 透气性差, 限制了其在可穿戴电子设备中的应用. 虽然 FSCs 基底本身也不具有良好的透气性, 但是 FSCs 本身具有网状结构或可以编织成透气的织物, 所以在可穿戴织物电子设备中具有巨大的应用前景^[30,31]. 此外, 纤维状结构具有更大的活性物质比表面积和更好的

电化学性能^[32]. FSCs 有不同的组装方式, 可以根据组装结构将 FSCs 进一步划分为平行电极 FSCs、螺旋电极 FSCs 和同轴电极 FSCs^[10,33-38] (图 3). 顾名思义, 第一种结构是将正极和负极并排放置, 然后在二者之间添加导电电解质. 两个纤维电极应避免直接接触以防短路. 如果电解质是液体, 则该器件需要严格的封装过程以防止泄漏. 虽然具有平行结构的 SCs 结构灵活, 电化学性能良好, 但由于电极平行排列, 活性材料的接触面积小, 利用率较低, 导致器件电容较小. 第二种缠绕结构是通过旋转将两个纤维电极扭曲缠绕在一起而得到的, 通常需要在每个纤维电极的表面预涂固态电解质以防止短路. 这种缠绕的结构展现出与织物纤维相似的结构. 因此, 缠绕结构的 FSCs 适用于可穿戴、可编织方面的应用. 第三种是同轴结构, 通常把一根纤维电极用作电芯, 然后依次将隔膜或凝胶电解质和另一根电极包裹在电芯纤维周围. 此类器件展现出类似壳核的结构, 所有结构共享同一根轴. 另一种制备方法是通过逐层堆叠然后卷成纤维形状的过程来实现, 在一定意义上这种方法制备的纤维器件类似于平面器件的夹层结构. 与同轴结构相比, 并列和缠绕结构在易于制备操作和直径大小可调节方面显示出优越性, 具有大规模生产的巨大潜力. 但是两个纤维电极之间的有效界面面积和活性材料的质量负荷相对较低, 这影响了器件的能量和功率密度. 另一方面, 同轴结构在电极之间提供了更大、更紧密和更有效的界面区域, 从而有利于高活性材料的质量负载, 以及更稳定的结构以承受可重复的变形. 然而, 精确控制多层纤维的大长径比仍然具有挑战性, 同时灵活性也受到限制, 从而严重限制了器件生产的可扩展性^[39].

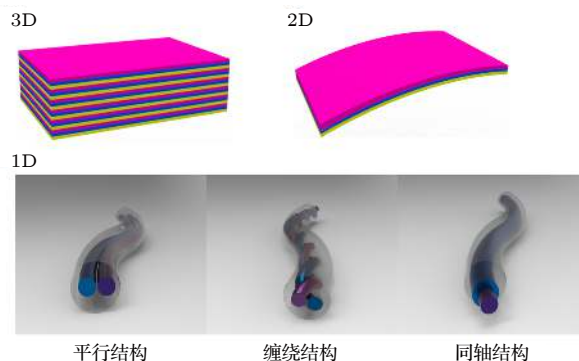


图 3 SCs 类型分类示意图

Fig. 3. Schematic diagrams of different types of supercapacitors.

2 纤维状超级电容器的结构

2.1 FSCs 的基底

SCs 的基底种类多种多样, 至今使用的基底主要有碳纤维^[40-42]、聚合物纤维^[15,16,43]、各类金属纤维(如镍丝^[44]、不锈钢丝^[45]等)、水凝胶纤维^[46]、尼龙纤维^[47]、头发丝^[48]等. 不同的基底有不同特点, 各有优点和缺点(表 1), 其中碳纤维是 FSCs 领域应用范围最广的柔性纤维基底.

全碳基材料 FSCs 主要包含碳纳米管(carbon nanotube, CNT)、石墨烯和其他碳基 FSCs, 因具有功率密度高、充放电速率快、循环寿命超长和安全可靠的特点, 所以在 FSCs 领域具有巨大的潜力. 其中, 石墨烯材料具有低成本、易功能化和结构多样化等优点而极具发展前景. 然而, 由于强 π - π 相互作用, 石墨烯片在石墨烯纤维中的重新堆叠导致其比表面积比石墨烯理论比表面积小得多^[49,50], 极大地减小了系统中离子相互作用的有效表面积, 从而阻碍了离子运输和存储. 研究中一般会通过将石墨烯与其他碳质材料(即炭黑、CNT 等)混合来提高纤维的空隙或添加其他导电聚合物等来修饰以提高其电容^[43,50,51]. 同样, 掺杂各种导电聚合物的方法也适用于提高其他全碳基材料基底 FSCs 的电容^[52,53]. 虽然碳基材料性能优异, 但是其延展性差、成本高、制备工艺复杂的缺点制约了其作为基底材料的大范围量产.

聚合物纤维具有良好的延展性和拉伸性能, 通过掺杂其他金属或碳元素可以提高其基底电导率和 SCs 的电容. 最常见的制备聚合物纤维的方法是湿法纺丝法. Wang 等^[43]通过湿法纺丝法制备出了全固态聚合物 FSCs, 这种 FSCs 有着高电导率、强拉伸性能, 并且制备出了无需金属丝的 SCs, 可以为 LED 灯泡和电子手表供电. Zhang 等^[16]利

用衣服的聚酯纤维做基底, 制备出了成本低、稳定性高、体积电容高的 FSCs. 还有研究者将镀银尼龙用做基底, 在其上沉积 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片, 制备出了 FSCs, 同样有着良好的机械灵活稳定性和循环性^[47].

金属丝基底具有成本低廉、制备简单、机械强度高、电导率高等优点, 而其他的纤维基底或者造价高, 不利于大规模生产, 或基底本身不导电而需要其他工序沉积或添加导电层, 导致基底制备工艺复杂、器件循环稳定性差. 金属丝纤维由于自身具有良好的导电性而避免了这些困难, 并且直接在金属丝上进行水热原位生长反应或电沉积反应都更加方便. 金属丝大都具有良好的机械强度、拉伸强度高, 并且具有可塑性, 可以将其弯曲成螺旋弹簧状, 进而制备具有拉伸性能的 FSCs^[45].

许多导电聚合物(例如聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩等), 由于其强大的 π - π 共轭结构而具有自身固有的导电性^[54]. 通过将这些共轭链与含有多个结合基团的分子交联, 研究出了导电聚合物水凝胶^[55], 显示出水凝胶和有机导体的协同优势. 导电聚合物水凝胶的特殊三维网络纳米结构和良好的电导率使其成为应用广泛的材料, 例如能量存储、催化、传感器等^[56,57]. 到目前为止, 人们认为通过引入交联剂和掺杂剂有利于改善导电聚合物的电化学性能. Li 等^[46]制备了氧化石墨烯和导电聚合物水凝胶结合形成的三维纳米导电聚合物/石墨烯水凝胶, 组装成的 FSCs 有着非常好的形变能力和电容稳定性. 导电聚合物水凝胶作为 FSCs 基底的优势是具有很好的拉伸形变能力, 便于组装全固态器件, 但其在空气中易脱水、体积电容偏低等缺点仍然是导电聚合物水凝胶基底需要解决的问题.

此外, 随着各种电极材料制备方法的发展, 新工艺可使得自身不具有导电能力的纤维材料经过磁控溅射、电沉积、真空蒸镀等方法变成导电基底,

表 1 不同类型纤维基底的优缺点

Table 1. Advantages and disadvantages of different fiber substrates.

基底	优点	缺点
碳纤维	功率密度高、充放电速率快、循环寿命长	延展性差、成本高、制备工艺复杂
聚合物纤维	延展性和拉伸性能优异	电容低、循环性差
金属纤维	成本低廉、制备简单、机械强度高、电导率高	柔韧性、拉伸性能较差
水凝胶纤维	良好的拉伸形变能力	空气中易脱水、电容较低
尼龙纤维等	来源广泛易制备、部分纤维有拉伸性能	电容和循环性较差

因此越来越多的纤维基底材料被开发出来. Liu 等^[48]在人类头发丝上电沉积镍使之具有导电性, 再添加氧化石墨烯等电极活性材料, 制备出了以头发为基底的 FSCs. 人类头发是一种具有独特化学成分的天然纤维, 具有高抗拉强度、高弹性回复、降解慢的特点. 此外, 其表面具有大量的官能团, 这些官能团有利于其他成分的结合或装配, 从而具有一些新的理化性质^[58]. 这些独特的性质使头发成为一种优异的柔性纤维基底材料. 但是头发自身不能直接用来做集流体基底, 所以需要进一步处理. 如今在非导电纤维基底上进行进一步的导电处理也为纤维超级电容的基底提供了更多的选择.

2.2 FSCs 的电极材料

SCs 的电极材料通常包括碳材料、金属氧化物、金属硫化物、导电聚合物和混合纳米复合材料. 开发新型电极材料是提高超级电容器电化学性能最直接、最有效的方法. 研究者长期致力于合成新型电极材料或通过各种物理和化学方法优化电极材料.

2.2.1 碳材料

前文介绍过 SCs 根据储能方式可以分为三类,

其中双电层 SCs 的工作原理是基于电荷以静电形式存储在两个电极的界面形成的双电层中. 因为电荷储存在电极/电解质界面上, 这跟电极材料与电解质离子接触的有效表面积和介孔数量密切相关. 因此, 具有良好的导电性 (10^4 — 10^5 S/cm)、高比表面积 (1240 — 2200 m^2/g)、独特的多孔结构的碳材料得到了广泛的研究^[59,60]. 至今, 已有多碳材料被用于 FSCs, 包括活性炭、单壁 CNT 和多壁 CNT、有序介孔 CNT、石墨烯等.

Zou 等^[61]利用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 方法在碳纤维上沉积 CNT, 如图 4 所示. 生长在单一碳纤维上的三维多孔 CNT 海绵层具有宏观厚度 (可达几毫米), 形成了 CNT 包覆碳纤维的整体结构. 此外, 多孔导电的 CNT 海绵层还可以作为引入活性材料的模板, 以制备高性能的固态 FSCs 和纤维型锂离子电池. 这些具有宏观 CNT 层厚度的 CNT 碳纤维复合结构在复合材料和柔性储能纺织品等领域有许多潜在的应用.

Zheng 等^[62]通过一种简便、经济有效的高温碳化湿纺/浸涂方法制备出了基于包芯结构的石墨烯 (SG-CPF@GF), 这是一种包含 88%—97% 微孔、0—8.3% 中孔和 1.9%—4.2% 大孔的分层多孔

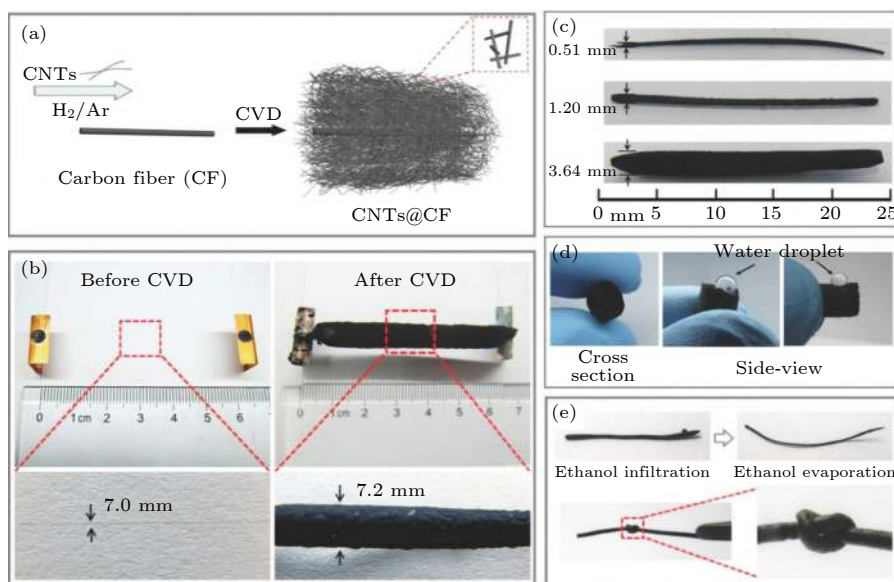


图 4 (a) CVD 工艺的示意图, 其中在碳纤维基板上生长了多孔 CNT 海绵层; (b) 单一的碳纤维和在 CVD 之后生长的直径为 7.2 mm 的 CNT@碳纤维的照片; (c) 三种直径分别为 0.51, 1.20 和 3.64 mm 的 CNT@碳纤维的照片; (d) CNT@碳纤维的圆形横截面和留在横截面或纤维表面的水滴的照片; (e) 乙醇渗透和蒸发后, CNT@碳纤维收缩的照片, 以及打结的收缩纤维^[61]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of the CVD process in CNT fiber; (b) photographs of a single CF before CVD and CNTs@CF fiber after CVD with diameter of 7.2 mm; (c) photographs of CNTs@CF fibers with diameters of 0.51, 1.20, and 3.64 mm; (d) photos of the cross sectional view and water droplets on cross section and surface of CNTs@CF fiber; (e) photos of a CNTs@CF fiber shrinking after ethanol infiltration and evaporation, and a knotted shrunk fiber^[61].

结构的全碳材料 (图 5(a)). 通过添加小尺寸氧化石墨烯调节出富含微孔的比表面积 (最大 $416.4 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔径分布 (微孔/中孔比), 可以增强面积比电容和倍率能力. 实验发现分层多孔微孔结构和高电导率协同影响这些石墨烯包芯复合结构电极的电化学性能. 组装后的 FSCs 具有出色的循环稳定性和优异的柔韧性.

2.2.2 金属氧化物和硫化物电极材料

金属氧化物和硫化物是作为 SCs 的另一种重要的高性能电极材料. 具有金属氧化物/硫化物电极的 SCs 通常被归类为赝电容 SCs 或混合型 SCs. 赝电容 SCs 的能量存储来自活性材料表面上活性

物质快速可逆的氧化还原反应产生的电子转移, 从而使得赝电容 SCs 的电容和能量密度比传统碳基电极的双层 SCs 高得多.

2011 年, Wang 等^[63] 制备出金属氧化物作为电极材料的 FSCs. 使用水热法生长的氧化锌纳米线 (nanowires, NWs) 均匀地排列在柔性塑料线和凯夫拉纤维的基底上 (图 5(b) 和图 5(c)), 展示出金属氧化物电极材料 FSCs 在可穿戴/可编织方面巨大的应用前景. Zhang 等^[41] 利用简单方便的电化学沉积法在氧化碳纳米管纤维 (O carbon nanotube fiber, OCNTF) 上制备了 MnO_2 , 用水热法在 CNTF 上制备了 MoS_2 (图 6(a)—(d)); 然后用电机将正负极纤维同时缠绕在弹性纤维基底上, 制备

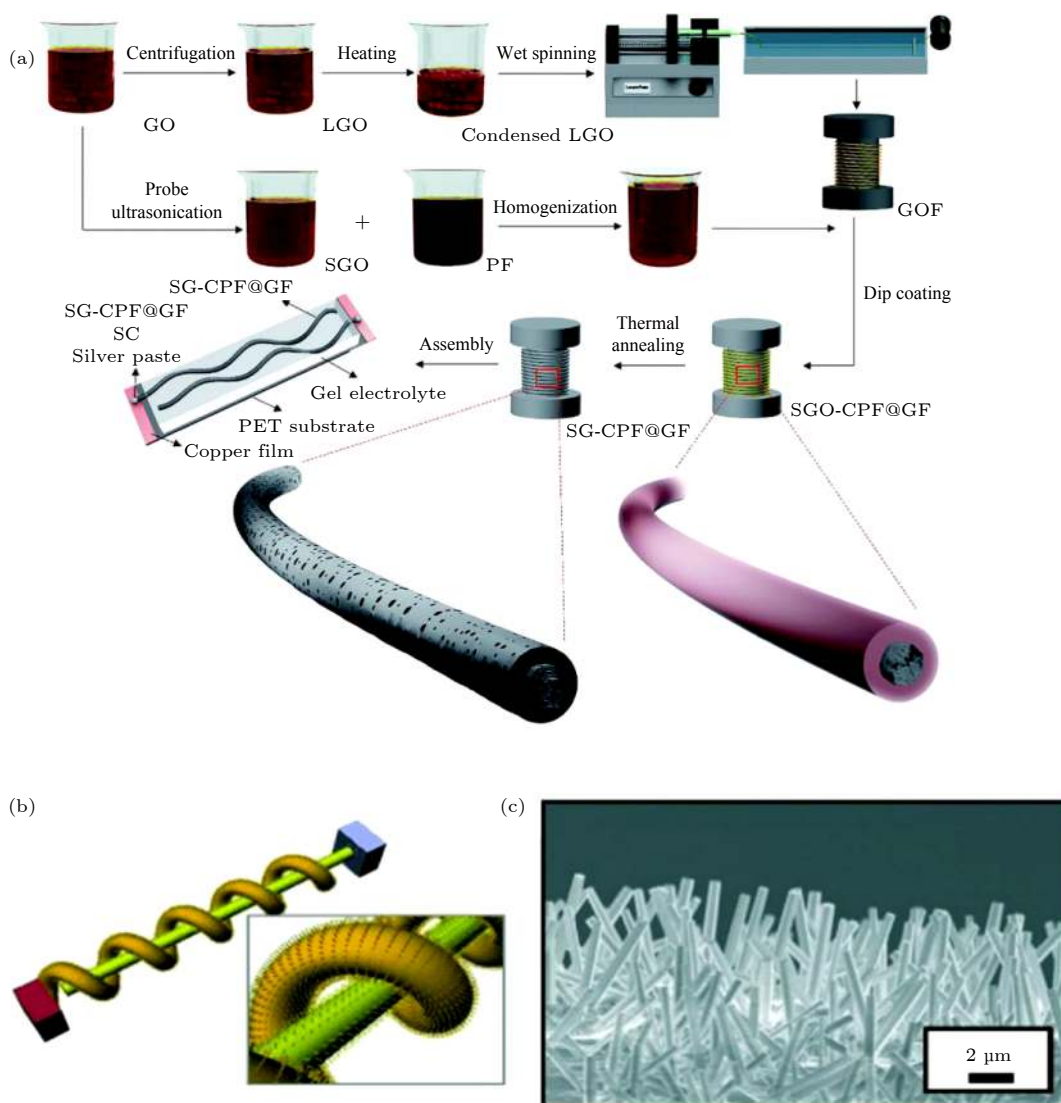


图 5 (a) 制备 SG-CPF@GF 电极和组装的 FSCs 示意图^[62]; (b) FSCs 示意图; (c) 塑料线上纳米线阵列的扫描电子显微镜 (SEM) 图像^[63]

Fig. 5. (a) Schematic diagrams of the fabricating process for SG-CPF@GF electrodes and FSCs^[62]; (b) schematic of the fiber-based supercapacitor; (c) SEM image of the NWs in a plastic wire^[63].

出了具有出色拉伸弹性性能的 FSCs (图 6(e)—(h)). 该器件的比电容为 278.6 mF/cm^2 , 能量密度为 $125.37 \text{ }\mu\text{W}\cdot\text{h/cm}^2$, 并且在以 100% 的应变拉伸 3000 个循环后, 仍然保留了 92% 的电容. 其出色的拉伸性能在可穿戴能源器件方面有巨大的优势. Yue 等^[64] 利用电化学沉积的方法在活化石墨纤维上制备了层状镍钴双氢氧化物和 FeOOH 分别作为 FSCs 的正负电极. 由于形成了碳氧金属键, 活化石墨纤维上的氧官能化碳可以与层状镍钴双氢氧化物和 FeOOH 牢固结合, 这有助于建立快速的电子传输路径和通畅的离子传输通道. 用上述电极制备的非对称 FSCs 达到了 $130 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 的能量密度. 另外, 制备的非对称 FSCs 具有良好的循环稳

定性 (10000 次循环后 90% 的电容保持率), 并且用组装好的非对称 FSCs 成功点亮了 LED 灯泡.

众多的金属化合物半导体中, WO_3 由于其高电导率 (10^{-6} — 10^1 S/cm)、可快速离子插入的结晶相和优异的电化学性能而适合用作赝电容 SCs 的电极材料^[65]. 此外, 因为六方三氧化钨 (h-WO_3) 具有三个可能的位点和一维六边形管道结构, 所以可以容纳大量电解质离子, 并能为电子和离子的移动提供快速通道. 为了提高 WO_3 的电容性能, 一方面可以制备具有不同纳米结构的 WO_3 纳米材料^[66,67]; 另一方面, 在集流体上直接生长 WO_3 纳米材料也是降低界面电阻并增强导电性能的有效方法. 通常, WO_3 电极的制造过程分为两个步骤: 首先, 通

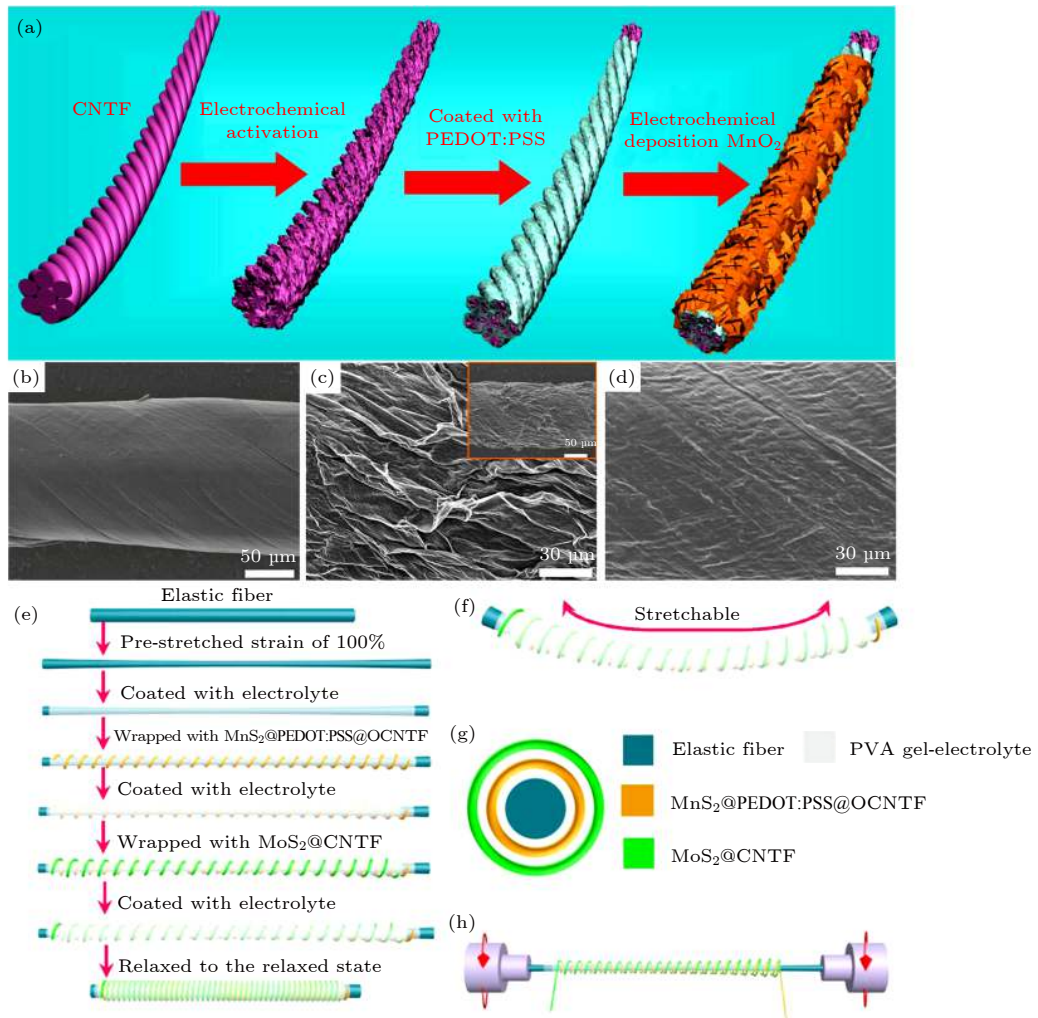


图 6 (a) OCNTF 的制造过程示意图; (b) 原始 CNTF 的 SEM 图像; (c) OCNTF 的 SEM 图像; (d) PEDOT:PSS@OCNTF 的 SEM 图像; (e) FASC 的制备示意图; (f) 伸缩式 FASC 的结构示意图; (g) 可拉伸 FASC 的横截面结构; (h) 将 CNT 纤维包裹在弹性纤维周围^[41]

Fig. 6. (a) Schematic of the fabrication process of the OCNTF; (b) SEM images of pristine CNTF; (c) SEM images of OCNTF; (d) SEM image of PEDOT:PSS@OCNTF; (e) schematic of the fabrication process of the FASC; (f) the structure of the stretchable FASC; (g) schematic of the stretchable FASC; (h) wrapping the CNT fibers around an elastic fiber^[41].

过某种方法制备 WO_3 纳米颗粒; 然后, 将 WO_3 纳米颗粒与乙炔黑和聚合物混合以整合到集流体上. 传统的制备工艺复杂且容易引入杂质. 为了避免这个问题, 解决方法是直接在集流体上制备不同纳米结构的 WO_3 . Wu 和 Yao^[68] 用水热法在碳纤维上制备了 WO_3 纳米管作为电极材料, 所制得的 SCs 在 3 mA/cm^2 的电流密度下具有 2575 mF/cm^2 的面积电容, 在 6000 次循环后保持了 85.1% 的电容容量. 所以如何在集流体上直接制备出具有优异性能的不同微观纳米结构的电极材料是未来的发展方向之一.

近年来, 三元金属氧化物作为一种低成本的赝电容性材料也受到了广泛的关注. Zhang 等^[69] 利用水热法在 CNTF 上制备出了三维均匀排列的分层锌钴氧化物纳米线和氢氧化镍纳米片 (ZnCO@Ni(OH)_2) 的核壳复合结构 (图 7(a)—(d)). 得益于其较高的电极导电性以及锌钴氧化物和超薄氢氧化镍纳米片的良好协同作用, 制成的 FSCs 具有 2847.5 F/cm^3 (10.678 F/cm^2) 的高电容. 同时在 CNTF 上涂覆氮化钒作为另一个电极, 然后凭借马达将两个电极缠绕在一起制备出了非对称结构的 FSCs, 如图 7(e)—(i) 所示, 整个器件实现了 94.67 F/cm^3 (573.75 mF/cm^2) 的高比电容和 $33.66 \text{ mW}\cdot\text{h/cm}^3$ ($204.02 \mu\text{W}\cdot\text{h/cm}^2$) 的高能量密度, 并且展现出良好的抗弯折能力和稳定性. Sun 等^[42] 利用简单的水热法在 CNTF 上直接生长蒲公英状的钼酸镍钴三氧化钼 (MNCO) 纳米线阵列 (图 8(a) 和图 8(b)). 由于独特的三维纳米结构、高电导率和出色的赝电容特性, 在 1 mA/cm^2 电流密度下, 该纳米线阵列电容达到了 490.7 F/cm^3 (1840 mF/cm^2), 并与另一根涂覆氮化钒的碳纤维缠绕在一起组装了非对称结构 FSCs (图 8(c)). 器件展示出 62.3 F/cm^3 (233.7 mF/cm^2) 的电容以及超过 $22.2 \text{ mW}\cdot\text{h/cm}^3$ ($83.1 \text{ mW}\cdot\text{h/cm}^2$) 的能量密度. 此外, 它还具有出色的柔韧性, 弯曲 3500 次后电容保持率保持在 90.2%, 这些都展示出碳纤维基底复合金属氧化物的 FSCs 在可穿戴柔性器件方面的巨大应用前景.

过渡金属硫化物是高效的赝电容类型电极材料, 因为它们比相应的金属氧化物材料具有更高的电导率、更好的电化学性能以及机械和热稳定性^[70,71]. 与单金属硫化物相比, 双金属硫化物显示出更丰富的氧化还原反应和更快的电子传导速度, 从而能明

显增强电化学活性^[72]. 此外, 由于在阴离子交换反应过程中带隙较小, 双金属硫化物也显示出优于双金属氧化物的电化学性能, 从而实现了更快的电子传输速度^[73]. 例如许多研究报告称, NiCo_2S_4 的电容比单个金属硫化物 (如 NiS 和 CoS) 更高, 其电导率至少比 NiCo_2O_4 高 100 倍^[74,75]. 双金属硫化物有望通过添加一种金属元素而对氧化还原反应产生协同作用^[76]. 基于这些研究, 推断三金属硫化物具有更好的电导率和电化学性能. Wang 等^[77] 通过简单的水热法在 CNTF 上制备了多孔锰镍钴硫化物 (MNCS) 三角架纳米管阵列 (图 9(a)—(d)). 由于多孔锰镍钴硫化物的高电导率和更丰富的氧化还原反应, 电极的电容达到了 2554.5 F/cm^3 , 并且和另一根涂覆氮化钒的 CNTF 相互缠绕组装了非对称 FSCs (图 9(e)—(h)). 器件的体积电容为 147.3 F/cm^3 , 能量密度为 $52.4 \text{ mW}\cdot\text{h/cm}^3$, 高于其他类似器件的报道.

2.2.3 导电聚合物电极材料

导电聚合物由于相对较高的理论容量 ($100\text{—}140 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 而吸引了许多学者研究其作为柔性 SCs 活性材料^[78] 的可行性, 同时导电聚合物的生物相容性、宽电压范围以及出色的充放电可逆循环稳定性等优点也引起了广泛关注^[79—82]. 导电聚合物通常既可以用做电极材料又可以作为基底材料, 所以导电聚合物 FSCs 通常可以做成全固态多合一的整体器件, 这有效避免了导电基底和电极材料间的结合性和稳定性问题. 经过广泛研究的导电聚合物, 其中聚吡咯 (PPy)、聚苯胺 (PANI) 和聚噻吩 (PTP) 是制造柔性 SCs 的最有潜力和希望的选择.

Wang 等^[15] 利用导电聚合物的多合一纤维电极制成了有很好拉伸性能的 FSCs. 这种多合一纤维是通过湿法纺丝导电聚合物聚 (3, 4-乙烯二氧噻吩): 聚 (苯乙烯磺酸盐) (PEDOT: PSS) 制成. 通过对纺丝后得到的纤维进行硫酸处理, 导电聚合物纤维达到了 112.7 MPa 的高拉伸强度和 1771.8 S/cm 的高电导率. 通过将导电聚合物纤维缠绕在弹性基底上, 制备出了全固态的对称性 FSCs (图 10). 器件具有较高的面积和体积能量密度 (分别为 $8.3 \mu\text{W}\cdot\text{h/cm}^2$ 和 $6.6 \text{ mW}\cdot\text{h/cm}^3$)、较高的面积和体积功率密度 (分别为 $400 \mu\text{W/cm}^2$ 和 320 mW/cm^3) 和稳定的循环性能 (5000 次循环后电容保持率达 89%), 并且凭借导电聚合物纤维的高导电性还可

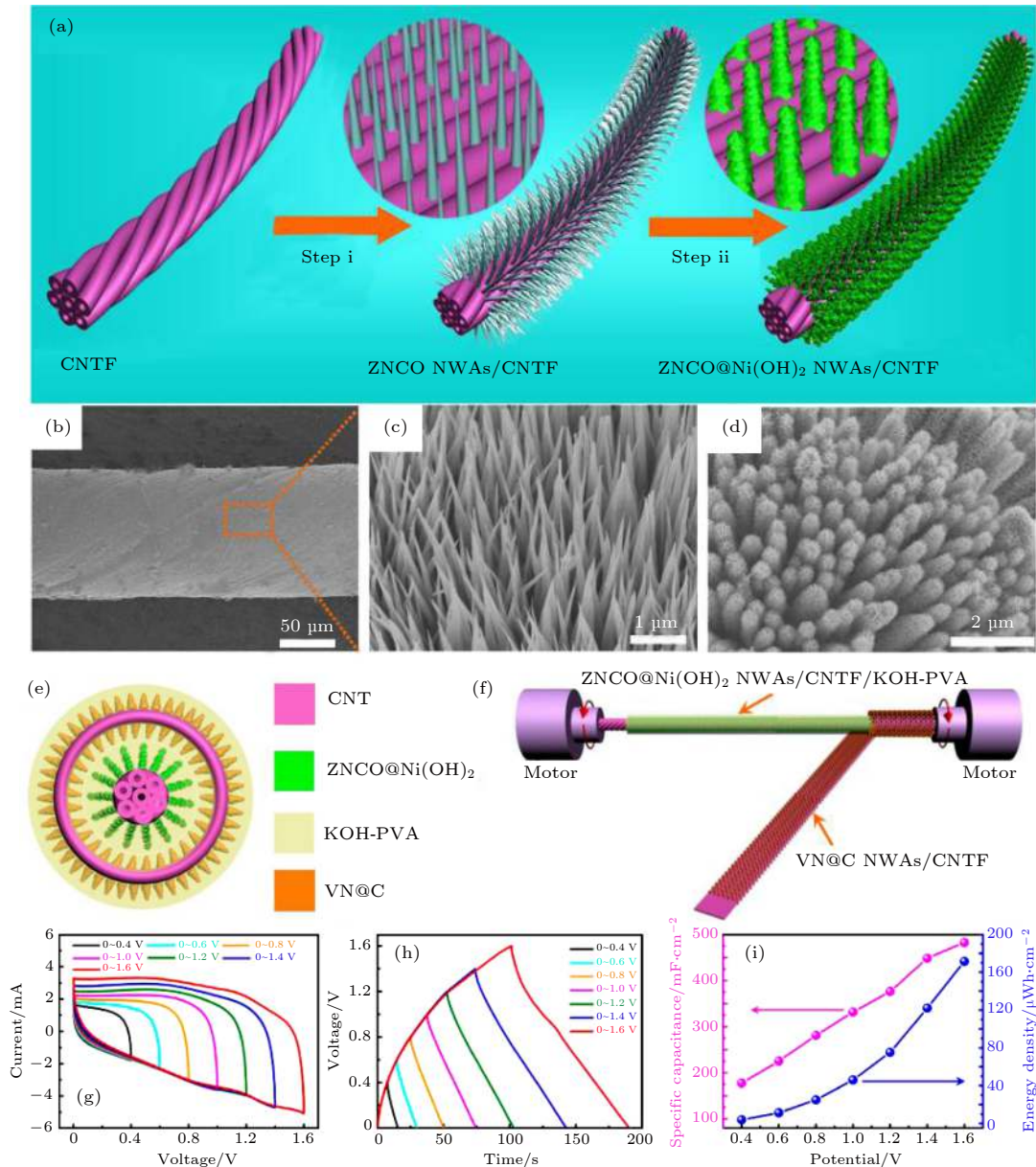


图 7 (a) 在 CNTF 上制备 ZNCO@Ni(OH)₂NWA 的示意图; (b), (c) ZNCO NWAs/CNTF 在不同放大倍数下的 SEM 图像; (d) ZNCO@Ni(OH)₂NWAs/CNTF 的 SEM 图像; (e) CFASC 的横截面结构; (f) 将 VN@C NWA / CNTS 包裹在 ZNCO@Ni(OH)₂NWAs / CNTF / KOH-PVA 的周围; (g) 以 25 mV/s 的恒定扫描速率在不同的工作电压下测量的组装 CFASC 的循环伏安 (CV) 曲线; (h) 以 9 mA/cm² 的电流密度在 0.4—1.6 V 电压下的 CFASC 的恒电流充放电 (GCD) 曲线; (i) 根据在 9 mA/cm² 下获得的 GCD 曲线计算的面积比电容和能量密度^[69]

Fig. 7. (a) Schematic of the ZNCO@Ni(OH)₂NWAs on a CNTF; (b), (c) SEM images of ZNCO NWAs/CNTF at different magnifications; (d) SEM image of ZNCO@Ni(OH)₂NWAs/CNTF; (e) cross-sectional structure of the CFASCs; (f) wrapping VN@C NWAs/CNTS to the ZNCO@Ni(OH)₂NWAs/CNTF/KOH-PVA; (g) CV curves of CFASCs at a scan rate of 25 mV/s with different operating voltages; (h) GCD curves of the CFASCs at a current density of 9 mA/cm² at voltages from 0.4 to 1.6 V; (i) areal specific capacitance and energy density calculated based on the GCD curves obtained at 9 mA/cm²^[69].

以不使用金属线连接而将多个 FSCs 串联, 方便地制备了可拉伸的串联 FSCs 组件. 8 个串联组成的 FSCs 组件达到了 12.8 V 的高电压输出, 具有 3520 μ5/cm² 的功率密度、41.1 μW·h/cm² 的能量密度和高达 400% 的拉伸性, 并且没有明显的电容衰减. 这些出色的性能和新颖的设计为未来制备可

穿戴、可编织、可拉伸的能量器件提供了可行方案.

Cai 等^[43] 通过同轴湿法纺丝技术制备了由三元芯 (石墨烯/CNT/ PEDOT: PSS) 和羧甲基纤维素 (sodium carboxymethyl cellulose, CMC) 护套组成的新型三元结构同轴 FSCs, Graphene/CNTs/ PEDOT:PSS@CMC(GCP@CMC), 如图 11 所示.

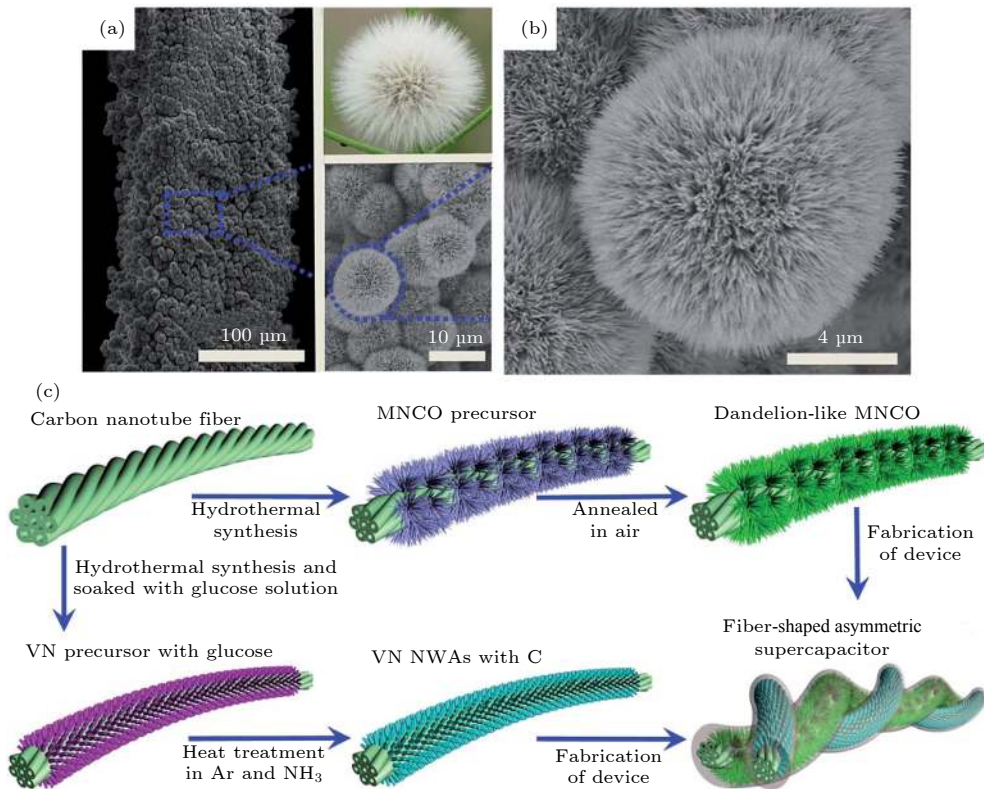


图 8 (a), (b) 在碳纳米管上不同放大倍数下的蒲公英样 MNCO NWAs 的 SEM 图像; (c) FASC 器件制备过程的详细示意图^[42]
 Fig. 8. (a), (b) SEM images of dandelion-like MNCO NWAs on CNTF at different magnifications; (c) schematic of the fabrication process of FASC^[42].

在此三元核中, 石墨烯作为双电层电容器材料可以用于电子传输和离子吸附, 石墨烯片之间的 CNT 有望促进电解质离子的扩散. 引入导电聚合物 PEDOT: PSS 可以贡献额外的赝电容来提高器件的能量密度. 此外, PEDOT: PSS 的 PSS 链段与水具有良好的相容性, 可以优化电极的润湿性, 对于电解质离子扩散是有益的. CMC 护套具有离子导电性, 也具有电绝缘性, 可防止电极短路, 同时允许电解质离子的传输. 因此, 由此纤维制备的 FSCs 组成的电极应尽可能紧密地缠绕在一起, 将有助于提高器件的电容性能. 组装后的 FSCs 达到了高达 396.7 mF/cm^2 的面电容, 并具有良好的倍率能力 (1.0 mA/cm^2 时的电容保持率为 71.8%). 此外, 在 5000 个电荷放电循环中电容没有明显的衰减. Yang 等^[83] 通过液相还原方法在室温下制备了聚吡咯@羟基氧化钴/纤维素纤维复合电极. 羟基氧化钴的引入不仅提高了电极的导电性, 而且还提高了电化学性能. 一方面, 金属钴引入到纤维素纤维基复合材料中, 为电子快速传输提供了途径; 另一方面, 在室温下合成的材料的结晶度相对较低, 因此该材料具有大量的晶体缺陷, 这有利于电

子和离子的传输. 所以该方法大大提高了 FSCs 的电化学性能和循环稳定性. 最终制备出的器件在 0.2 A/g 下获得的最高比电容达到 571.3 F/g . 此外, 该器件还显示出较高的循环稳定性 (1000 次循环后电容容量为 93.02%).

然而, 直接使用导电聚合物作为单一电极材料在循环过程中稳定性有限, 并会导致电化学性能下降^[78]. 因此, 目前针对 FSCs 的导电聚合物的研究工作正朝着由多种类型的碳材料或其他材料制成的混合复合材料的方向发展.

2.2.4 其他复合电极材料

如上所述, 一方面, 碳材料具有导电性优异、重量轻、易于处理、成本低以及热和化学稳定性好的特点; 另一方面, 赝电容类型的电极材料 (如金属氧化物/硫化物或导电聚合物) 比碳材料具有更高的电容和能量密度. 然而, 金属氧化物/硫化物和导电聚合物通常导电性相对较差, 导致其电子传输速度较低, 所以很多研究采用复合材料作为电极材料. 通常复合材料能同时利用碳基材料 (优异的导电性等) 和金属氧化物/硫化物或导电聚合物基

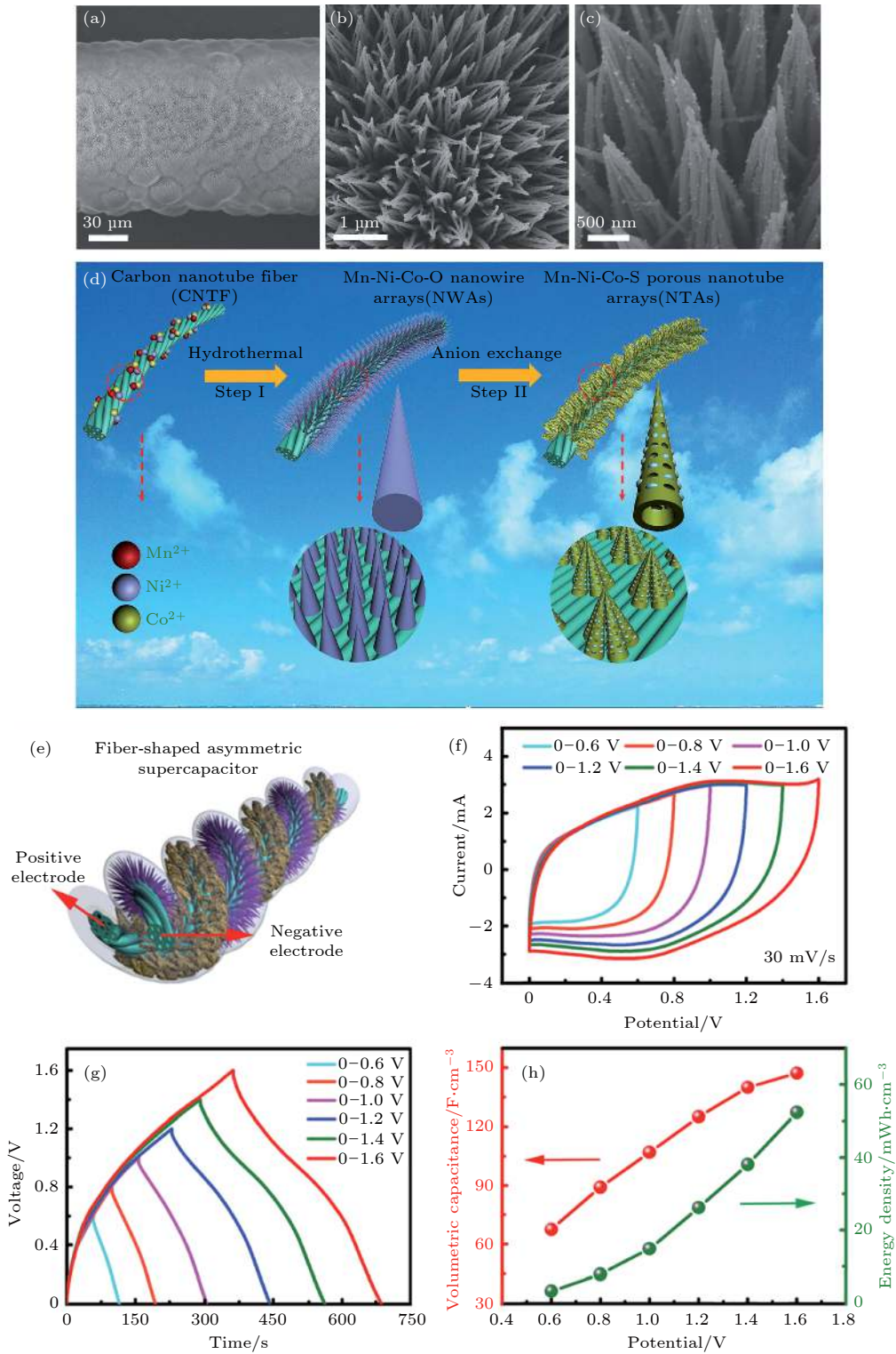


图 9 (a)–(c) 在 CNTF 上生长的 MNCS NTAs 的不同放大倍数 SEM 图像; (d) 在 CNTF 上生长的 MNCS 三脚架结构纳米管阵列的示意图; (e) FASC 设备的示意图; (f) 在 30 mV/s 的恒定扫描速率下, FASC 器件在不同工作电压下的 CV 曲线; (g) 在 2 mA/cm² 的电流密度下, 在 0.4–1.6 V 的不同电压下收集的 FASC 装置的 GCD 曲线; (h) 根据 2 mA/cm² 下获得的充放电曲线计算出的比电容和能量密度^[77]

Fig. 9. (a)–(c) SEM images of MNCS NTAs on CNTFs at different magnifications; (d) schematic of MNCS multi-tripod NTAs grown on CNTFs; (e) schematic of the FASC device; (f) CV curves of the FASC device at a scan rate of 30 mV/s with different operating voltages; (g) GCD curves of the FASC at a current density of 2 mA/cm² from 0.4 to 1.6 V; (h) areal specific capacitance and energy density calculated based on GCD curves obtained at 2 mA/cm²^[77].

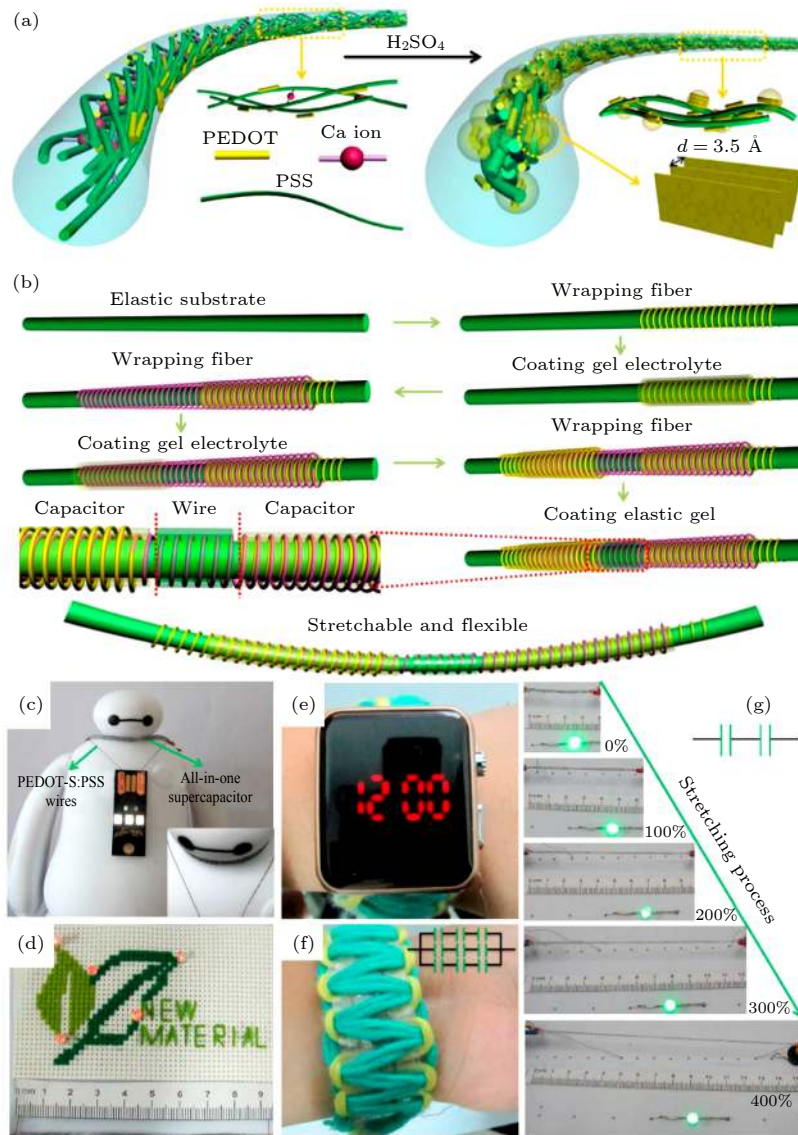


图 10 (a) PEDOT-S:PSS 纤维经硫酸处理后的结构重排机理示意图; (b) 基于 PEDOT-S: PSS 制备组装串联 FSCs (T-SFSS) 的示意图; (c) T-SFSS 点亮 USB 灯的照片, 插图是显示 USB 灯通过两根扭曲的 PEDOT-S: PSS 纤维与 T-SFSS 连接的照片; (d) 由三个串联的 SFSS 组成的 T-SFSS 的照片, 以五个发光二极管 (LED) 点亮标志缩写 (LEDs); (e), (f) 由三个相连的 T-SFSS 织成的织物供电的电子手表的照片, 每个都由三个基于 PEDOT-S: PSS 纤维串联的 T-SFSS 组成; (g) 由两个 SFSS 串联组成的 T-SFSS 的照片, 在 0%—400% 的应变增加的情况下点亮绿色 LED^[15]

Fig. 10. (a) Schematic of the structural re-arrangement mechanism of PEDOT-S:PSS fiber by the treatment of the sulfuric acid; (b) schematic of the fabrication of PEDOT-S:PSS based T-SFSSs in series; (c) photo of T-SFSSs to lighten up a commercial USB light, the inset photo showing the USB light connected with the T-SFSSs by two twisted PEDOT-S:PSS fibers; (d) photo of T-SFSS consisting of three SFSS in series, with five LEDs lighting up the logo abbreviation (LEDs); (e), (f) photos of a commercial digital watch powered by three connected T-SFSS woven into fabric, each consists of three tandem T-SFSS based on PEDOT-S: PSS fiber; (g) photos of T-SFSS, which includes two SFSS in series to light up the green LED when the strain increases from 0% to 400%^[15].

材料 (高电容等) 的优势, 因此可以提高 FSCs 的电容和能量密度.

Zhang 等^[16] 选择成本廉价的衣服聚酯纤维作为纤维基底, 通过简便的水热法在基底上合成了大规模的 NiCo_2O_4 纳米片. NiCo_2O_4 /聚酯纤维纳米片 (NPNs) 电极表现出超高的柔韧性和电化学性

能. 此外, 还可通过简单快速的真空抽滤法制备 CNT/氧化钼 (MoO_3) 复合电极 (CMF), 如图 12 所示. 由于 CNT 的高导电性, MoO_3 纳米线与 CNT 的结合可以通过快速收集和转移电荷来增强 MoO_3 的电化学活性. 此外, 将一维的 MoO_3 纳米线置于相邻的碳纳米线之间可避免它们的重叠和

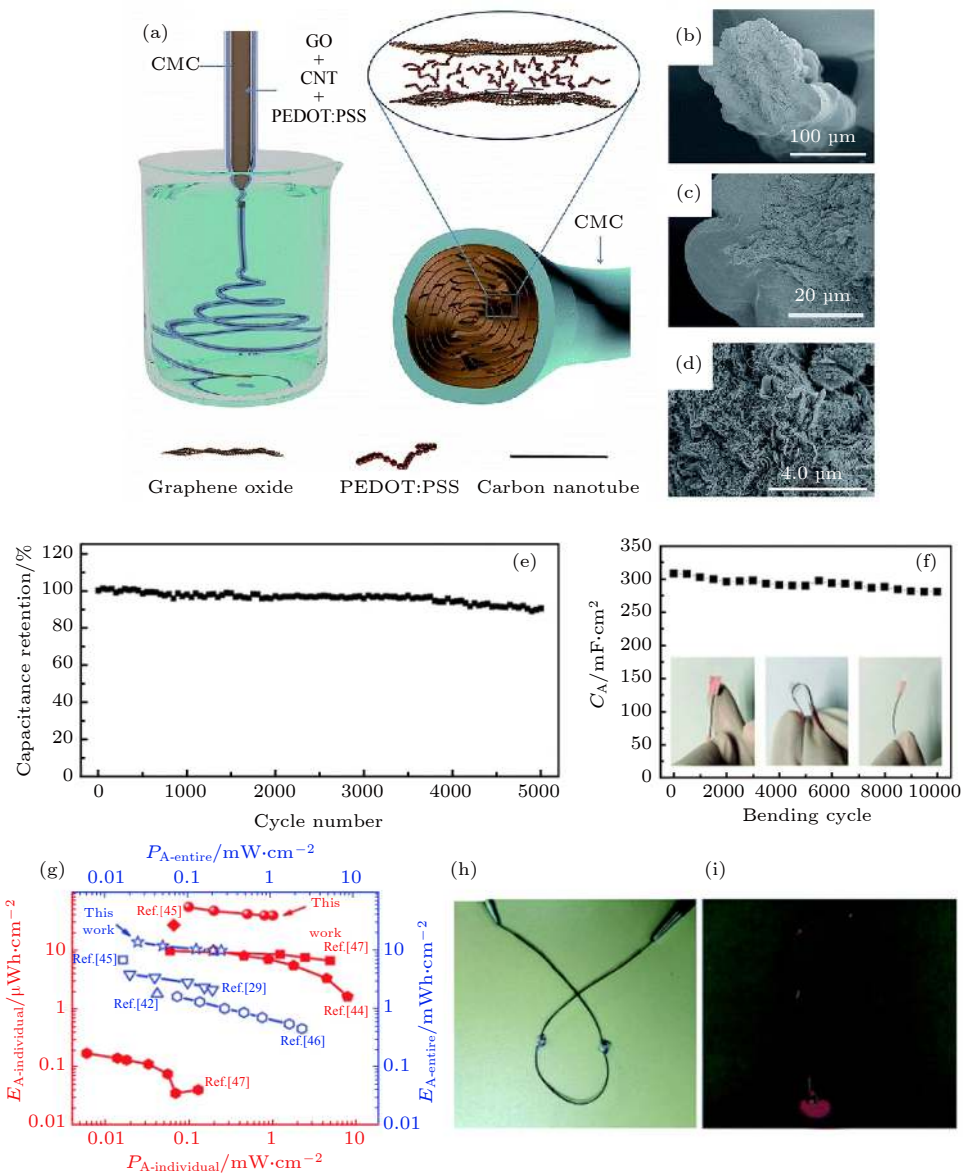


图 11 (a) 三元同轴纤维的制备过程和微观结构的示意图; (b)–(d) GCP@CMC 的 SEM 图像; (e) GCP@CMC 在电流密度为 3.0 mA/cm^2 的情况下经过 5000 次循环后的循环稳定性; (f) 弯曲稳定性测试, 插图显示了不同的弯曲状态; (g) 与选择的 FSCs 的比较图; (h) 三个 GCP@CMC 串联组装 FSCs 弯曲的照片; (i) 由 GCP@CMC 串联组装的三个 FSC 点亮的 LED^[43]

Fig. 11. (a) Schematic of the fabrication process and microscopic structure of the ternary coaxial fibers; (b)–(d) SEM images of GCP@CMC; (e) cycling stability of GCP@CMC at 3.0 mA/cm^2 after 5000 cycles; (f) bending stability test, illustration showing different bending states; (g) plots compared with selected fiber supercapacitor; (h) photograph of three bending FSCs assembled by GCP@CMC in series; (i) LED lit by three FSCs assembled GCP@CMC in series^[43].

聚集, 并为 SCs 增加了电极/电解质的界面面积. 最后, 纳米复合结构还可以缩短电子传输路径, 改善电极反应动力学. 相应的全固态 FSCs 的能量密度高达 $7.9 \text{ mW}\cdot\text{h/cm}^3$, 体积电容为 28.8 F/cm^3 .

Yu 等^[84] 利用从废电缆中得到的铜纤维为基底, 在铜纤维上制备了森林状的氧化镍纳米片和 CNT 耦合的氧化铜纳米线阵列 (NiO NSs@CNTs@CuO NWAs/Cu 纤维), 如图 13 所示. 如果使用碱性氧化蚀刻的方法, 铜纤维还可用作一维氢氧化铜

纳米线阵列 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ NWAs/铜纤维) 的生长模板. 与其他形式的纳米结构相比, 一维氢氧化铜纳米线的垂直排列和无粘合剂生长表现出相对较大的表面积, 并可提供有效的通道来诱导壳状电活性物质的致密生长, 从而增强电化学性能. CNT 还被包裹在一维氢氧化铜纳米线阵列和铜纤维表面 (CNTs@ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NWAs/Cu 纤维) 以改善电子转移动力学和电极的电导率. 同时, 作为一种高效的电池型材料, 氧化镍 (NiO) 具有显著的特点, 包

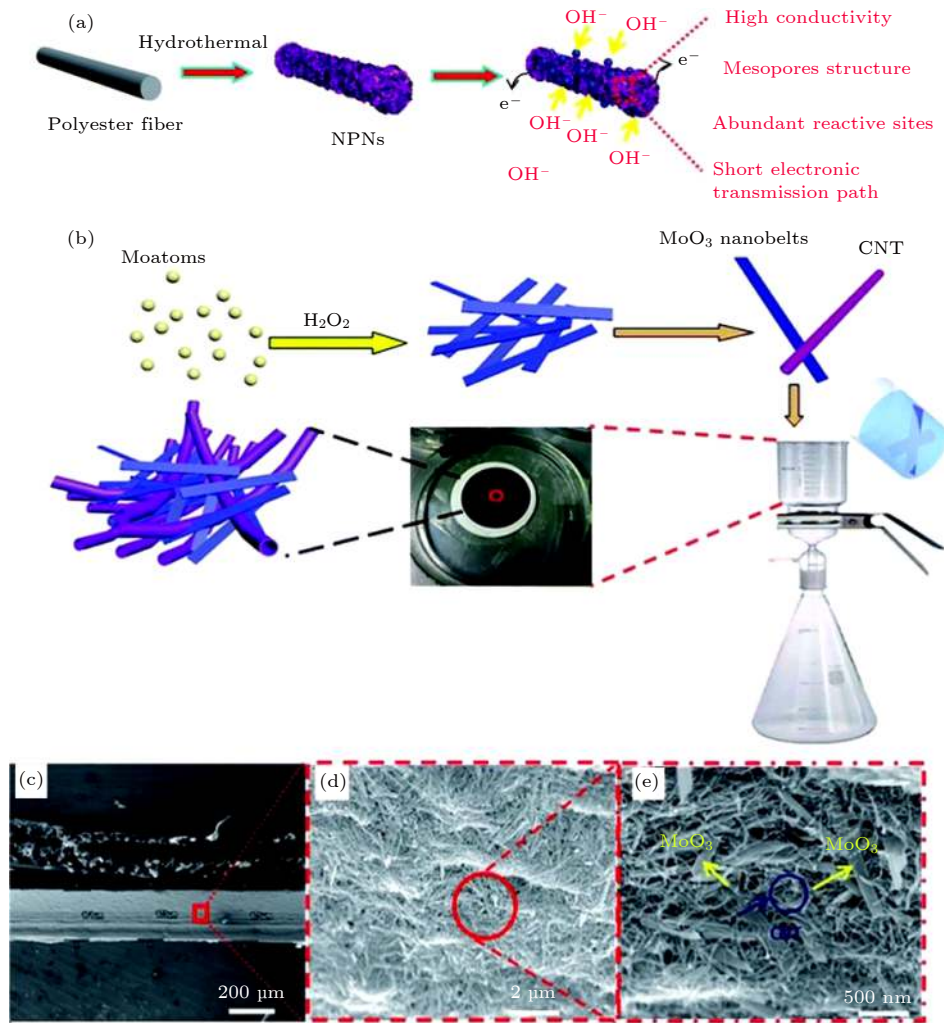


图 12 (a) NPN 电极中离子和电荷转移的示意图; (b) 制备 CMF 的示意图; (c)–(e) 低放大倍率和高放大倍率的 CMF 的 SEM 图像^[16]
 Fig. 12. (a) Schematic of ion and charge transfer in the NPN electrode; (b) schematic of the preparation of the CMF; (c)–(e) SEM images of the CMF at different magnifications^[16].

括高理论容量、低成本和环境友好性. 用这种独特结构的电极制备出的固态非对称结构 FSCs, 达到了 26.32 W·h/kg 的高能量密度和 1218.33 W/kg 的高功率密度, 且具有出色的电化学性能和循环稳定性. Le 等^[85] 通过在纱线周围生长高密度的纳米棒来增加纱线的表面积, 然后用赝电容材料覆盖表面, 从而最大程度地提高了 SCs 的电容. 最终使用干纺 CNT 纱线作为电极基底, 该电极被氧化锌纳米棒围绕, 然后被赝电容镍钴层状双氢氧化物材料覆盖. 这样制成的柔性电极在 5 mV/s 的扫描速率下显示出 1065 mF/cm² 的高电容, 在 7000 次循环中的电容保持率高达 60.5%. 此 FSCs 的出色性能归因于多孔 CNT 纱线和赝电容活性电极材料之间的离子快速传导. 这种系统的制备方法也适用于其他电极材料.

Liu 等^[86] 研究了一种磷掺杂的 CoS₂(P-CoS₂)

纳米颗粒的混合物, 该纳米颗粒被限制在通过原位热转化生长在碳纤维上的高导电 P, S, N 三掺杂碳 (P, S, N-C) 多孔纳米片金属有机骨架中, 然后进行硫化和磷化. 在这种结构体系中, 富含杂原子的多孔碳纳米片可作为保护性涂层, 以抑制 P-CoS₂ 纳米粒子体积的变化, 并为电荷快速转移提供了有效途径. 纳米级的 P-CoS₂ 大大缩短了电解质离子的扩散距离, 并在引入磷原子后显示出更好的共价键特性, 从而导致氧化还原反应过程中电子的迁移能降低. 所制备出的 FSCs 在 725 W/kg 时可提供 56.4 W·h/kg 的高能量密度. 在 20 A/g 的条件下, 经过 5000 次循环, 电容保持率为 94.1%. 此外, 为了阐明磷对 P-CoS₂ 电化学性能增强的潜在机理, 进行了密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算 (图 14). 图 14(a) 和图 14(b) 表明磷原子的结合注入了更多的电子, 并提高了

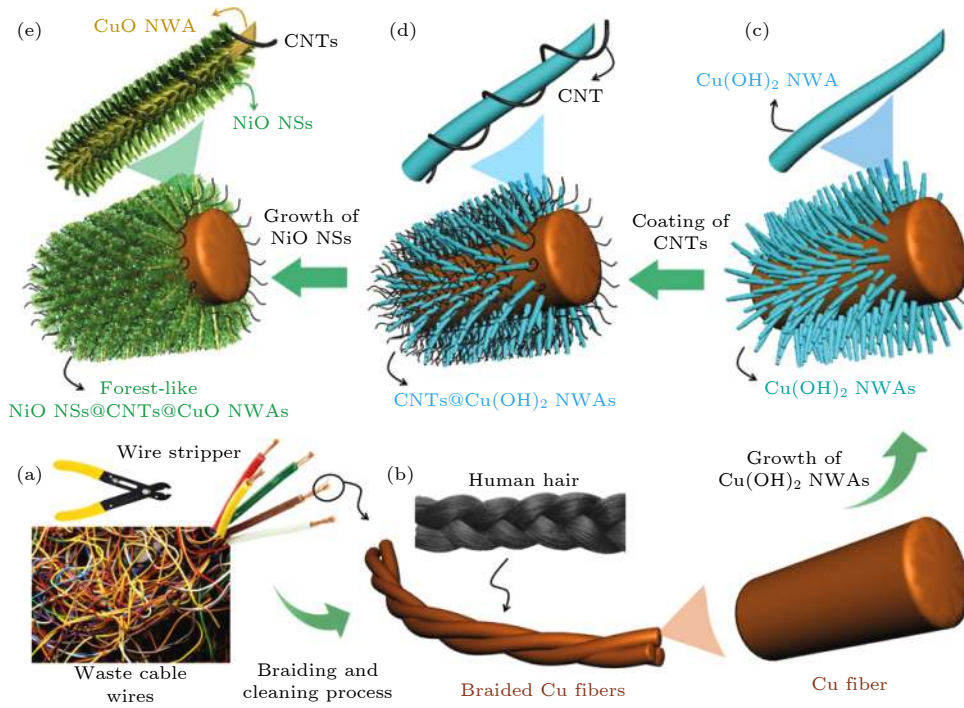


图 13 使用废电缆线制备森林状的 NiO NSs@CNTs@CuO NWAs/Cu 纤维过程的示意图^[84]

Fig. 13. Schematic of the fabrication process of forest-like NiO NSs@CNTs@CuO NWAs/Cu fibers by waste cable wires^[84].

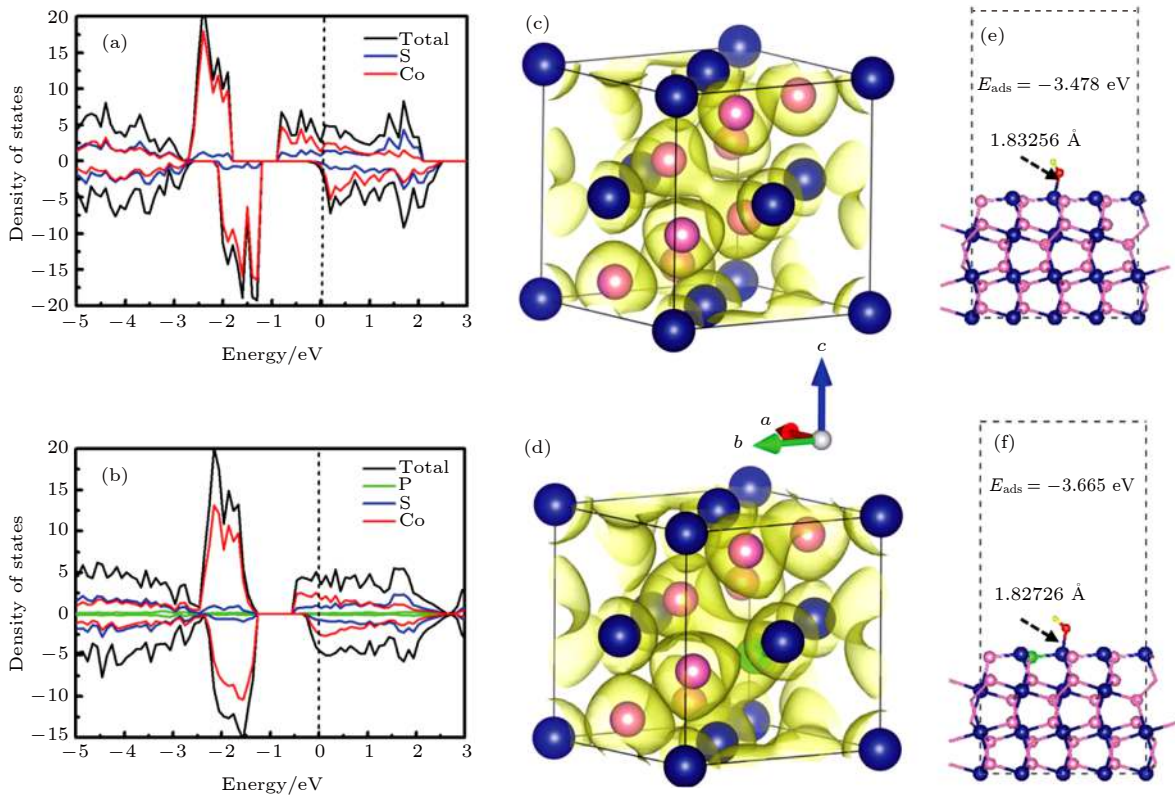


图 14 (a) CoS₂ 系统; (b) P-CoS₂ 系统; (c), (d) CoS₂ 和 P-CoS₂ 的局部电荷密度分布; (e), (f) CoS₂ 和 P-CoS₂ 的 (100) 平面中钴的位置的晶体结构的侧视图, 其中钴以蓝色显示, 硫为粉红色, 磷为绿色, 氧为红色, 氢为黄色^[86]

Fig. 14. (a) CoS₂ system; (b) P-CoS₂ system; (c), (d) local charge density distributions of CoS₂ and P-CoS₂; (e), (f) CoS₂ and P-CoS₂ the (100) plane of P-CoS₂. A side view of the crystalline structure of which cobalt is shown in blue, sulfur is pink, phosphorus is green, oxygen is red, and hydrogen is yellow^[86].

CoS₂ 的电导率. CoS₂ 和 P-CoS₂ 的计算电荷密度分布如图 14(c) 和图 14(d) 所示. 掺杂磷原子后的电荷密度分布更加均匀, 这有助于与周围的钴原子进行电荷转移, 从而加快了表面电荷对电化学反应的转移速率. 由图 14(e)—(f) 可以看出, OH⁻ 与 P-CoS₂ 的核钴原子位点之间的距离比 CoS₂ 的核钴原子距离短, 说明磷的含量有利于 OH⁻ 的吸附. 这种通过理论计算来解释机理的方法也同样适用于其他的研究体系, 从而有助于设计制备出有更好电化学性能的 FSCs. 通过增加共价键和键距, 有利于提高表面反应和电极动力学, 这是因为轨道上为氧化还原反应提取电子所需的能量减少^[87].

Liu 等^[88] 在碳纤维上制备了硫掺杂的 MoO_{3-x} 纳米带 (S-MoO_{3-x}). MoO_{3-x} 中的钼位点通过硫掺杂有意地在原子水平上进行调节, 其中硫引入 MoO₆ 八面体中, 可以调节钼位点附近的共价键特性, 从而提高 S-MoO_{3-x} 的电荷存储动力学. 此外, 氧缺陷与 MoO₃ 中的硫掺杂同时发生, 从而实现了高效的电子传输. 由此制得的 FSCs 在 0.5 mA/cm 时达到了 6.19 F/cm³ 的高体积电容. 这种引入掺杂其他元素来改善电荷存储动力学的方式很有代表性, 对于其他体系也具有很大的参考价值. 作为法拉第反应的电荷存储位, 钼点位对于 MoO₃ 达到卓越的电化学性能是至关重要的. 调整钼点位与阴离子之间的相互作用可以调节 MoO₃ 中钼点位的

电子结构.

复合结构电极材料呈现出优异的电化学性能, 但是因为多种结构的制备过程复杂繁琐, 不同物质间的结合力和导电性较差等仍是目前需要解决的主要问题.

3 FSCs 的应用

虽然 FSCs 有着良好的电化学性能, 但是作为储能器件, 只有和其他发电器件或用电器件复合才能发挥出其最大价值, 所以 FSCs 的应用价值更多体现在和其他器件的复合、集成为多功能柔性纤维器件上.

为了研究 FSCs 的实际储能效果, 大部分研究都将 FSCs 接入小型用电器件 (如 LED 灯泡、电子手表等) 电路中. 还有一部分工作为了证明 FSCs 的可编织、可穿戴的应用潜力, 将其编织入织物中再接通用电器件工作. Wang 等^[15] 利用湿法纺丝法将导电聚合物的多合一纤维电极制成了有很好拉伸性能的 FSCs. 通过将导电聚合物纤维缠绕在弹性基底上, 制备出了全固态的对称性 FSCs. 凭借导电聚合物纤维的高导电性, 还可以不使用金属线连接而将多个 FSCs 串联连接, 方便地制备了可拉伸的串联 SCs 组; 并且将 FSCs 编织在布料中点亮了 LED 灯泡, 此外还将 FSCs 编织成手环为电

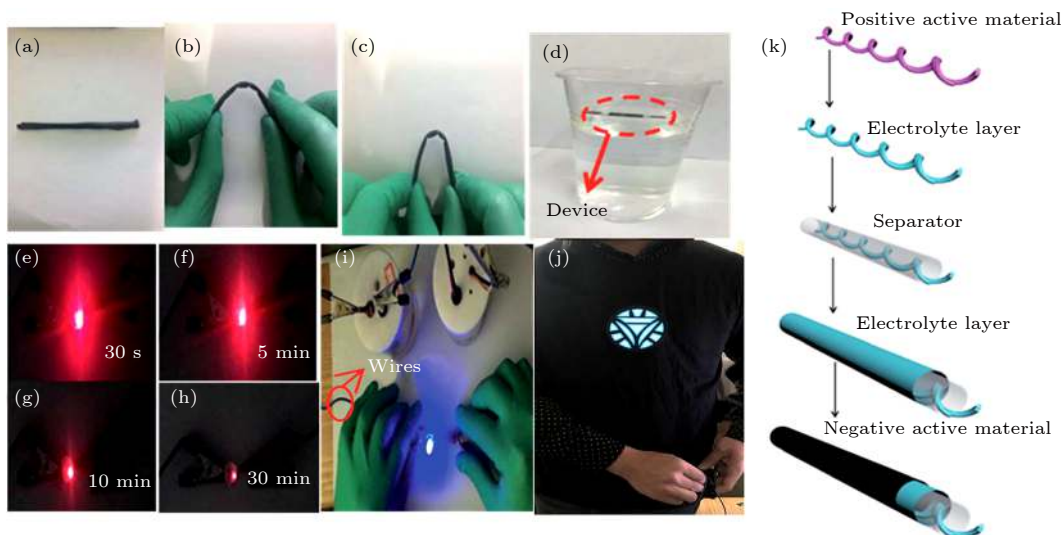


图 15 (a)—(c) FSCs 在不断增加的弯曲角度下的图像; (d) NPCM-FSC 漂浮在水上; (e)—(h) 红色 LED 被 NPCM-FSC 点亮的照片; (i), (j) 组装后的 NPCM-FSC 的应用; (k) 制备过程^[16]

Fig. 15. (a)—(c) photographs of the fiber-shaped supercapacitors at increasing bending angles; (d) the NPCM-FSC floats on water; (e)—(h) photos of the red LED lighted by NPCM-FSC; (i), (j) the application of the as-assembled NPCM-FSC; (k) schematic of the fabrication process of FSC^[16].

子手表供电. Zhang 等^[16] 使用衣服聚酯纤维作为纤维基底, 通过简便的水热法在基底表面合成了大规模的 NiCo_2O_4 纳米片. $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NPNs}$ 电极表现出超高的柔韧性和电化学性能. 他们还通过简单快速的真空抽滤法制备了 CNT/MoO_3 的 CMF. 用制备好的两个电极制备出了全固态的 FSCs, 其容量能量密度高达 $7.9 \text{ mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$, 体积电容为 $28.8 \text{ F}/\text{cm}^3$. 制备的固态 FSCs 不仅可用来点亮 LED 灯泡, 还能编织入衣服之中作为储能器件工作 (图 15).

Zhao 等^[18] 以 CNTF 为基底, 探索了一种金属有机框架 (metal-organic framework, MOF) 的制备方法. $\text{CNTFs@ZnCo}_2\text{O}_4\text{@Zn-Co-S}$ 杂化阵列是通过锌/钴基沸石咪唑酸盐骨架 ($\text{Zn}/\text{Co-ZIF}$) 的退火和硫化工艺制备的, $\text{CNTFs@H-Co}_3\text{O}_4\text{@CoNC HA}$ 是通过钴基 MOF 的氧化和碳化过程合成的, 然后分别构成了 FSCs 的正负极 (图 16(a)). 还将纳米摩擦发电机 (triboelectric nanogenerator, TENG) 与制备的 FSCs 集成在一起, 组装了一个自充电电源系统, 如图 16(b)—(d) 所示, 串联的 FSCs 由来

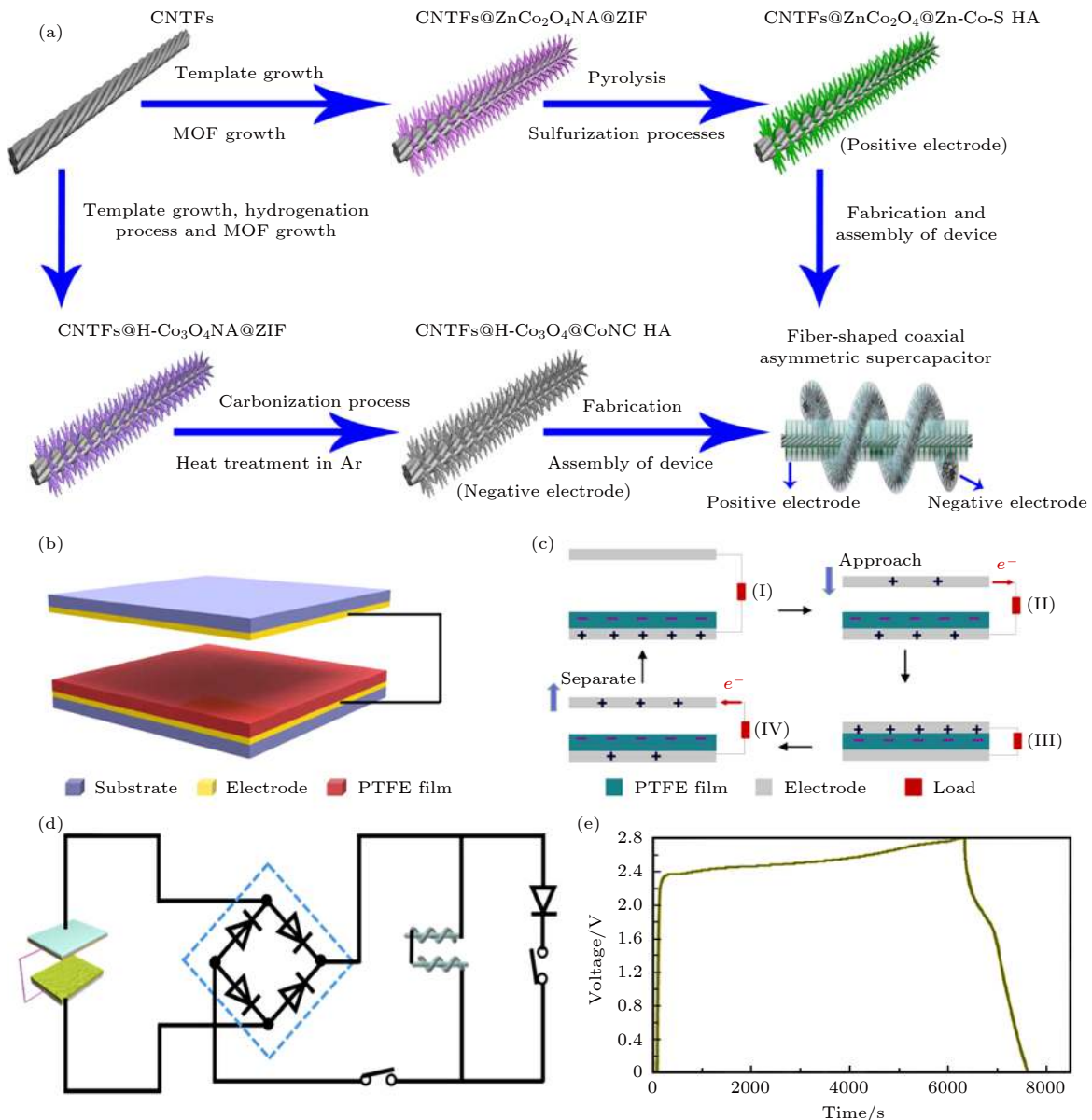


图 16 (a) FSC 器件制备过程的示意图; (b) FTENG 的示意图; (c) FTENG 的工作机理; (d) 自充电电源系统和负载的电路图; (e) FTENG 为制备好的 FSCs 充电的充电/放电曲线^[18]

Fig. 16. (a) Schematic of the fabrication process of the FSC device; (b) schematic diagram of the FTENG; (c) basic working mechanism of the FTENG; (d) circuit diagram of the self-charging power system and load; (e) charging/discharging curves of the as-prepared FSCs charged by the FTENG^[18].

自电机驱动的 TENG 的整流输出充电. 由图 16(e) 所示的充电曲线可以看出, FSCs 的电压随时间线性增加, 表明 FTENG 的输出稳定. 在将近 6531 s 之后, FSCs 的电压从 0 增加到 2.8 V, 比电容达到了 78.9 mF/cm². 结果表明, 组装式自充电系统是

满足可穿戴电子设备中对可再生能源不断增长需求的良好解决方案. 但是其 TENG 仍然是二维平面结构, 所以制约了集成器件在可穿戴纺织物方面的应用. Li 等^[89]通过气相水热法在碳纤维上原位合成了 RuO₂·xH₂O@石墨烯. 裂纹状的 RuO₂·xH₂O

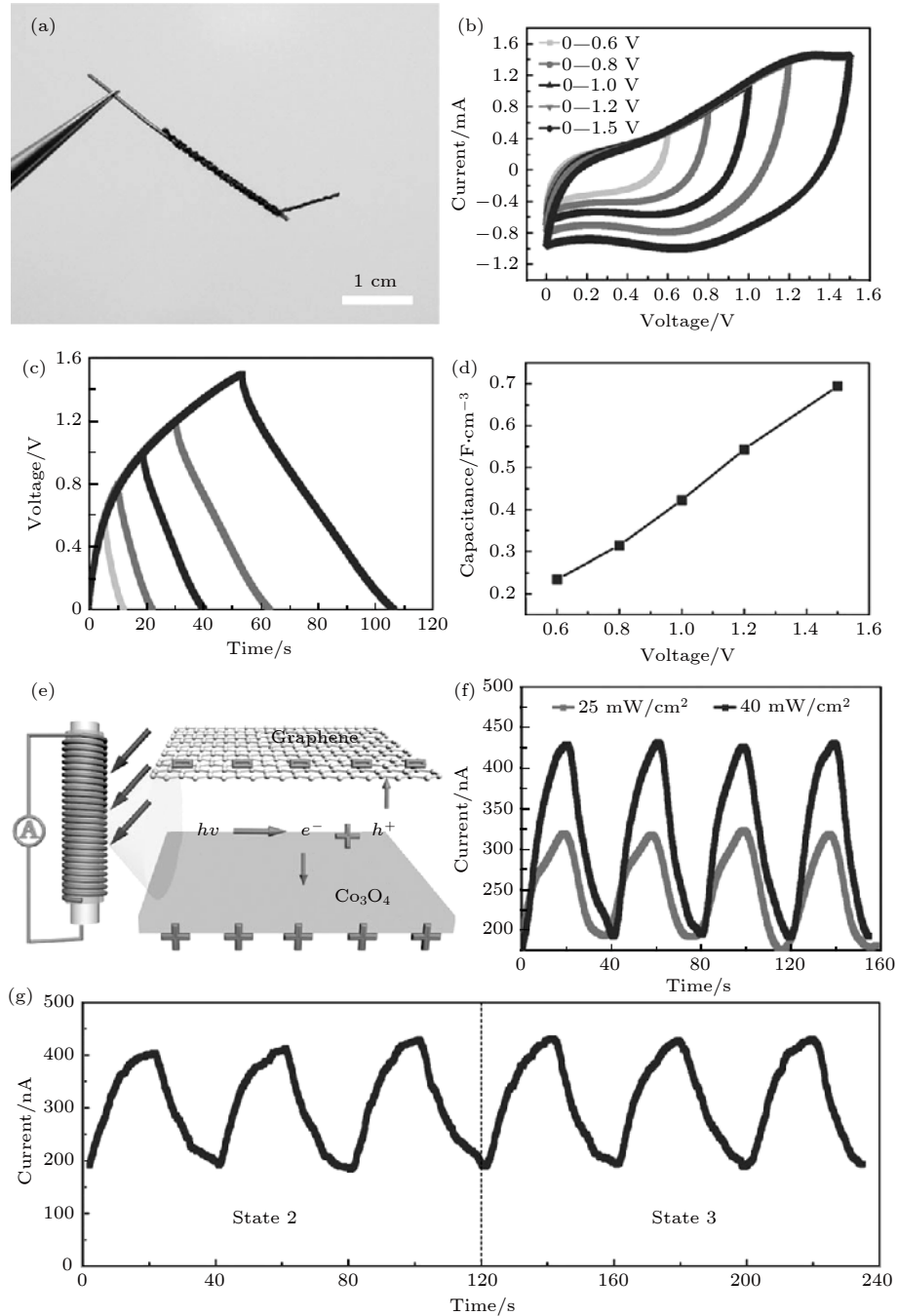


图 17 (a) 基于纤维的非对称 SCs 的照片; (b) CV 曲线; (c) GCD 曲线; (d) 非对称 SCs 的体积电容随电势窗口的增加而增加的曲线; (e) 器件的示意图, 反映出由柔性非对称 FSCs 供电的光电探测器的电流响应; (f) 在不同入射光强度下被照亮; (g) 在 40 mW/cm² 的光强度下处于不同的弯曲状态^[90]

Fig. 17. (a) Photo of the fiber asymmetric supercapacitor; (b) CV curves; (c) GCD curves; (d) the volume capacitance increases with the potential window of the asymmetric supercapacitor; (e) schematic of the device, current response of a photodetector powered by a FASC; (f) illuminated at different incident light intensities; (g) different bending states under a light intensity of 40 mW/cm²^[90].

@石墨烯均匀地包裹在碳纤维表面上;同时,石墨烯将 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的每两个破裂的部分连接在一起,从而增强了电极的导电性和机械强度. 纤维电极表现出 210.14 F/cm^3 (0.42 和 10.56 mF/cm) 的高比电容;并且,制备出的 FSCs 器件还能与 TENG

结合使用,该发电机可以从人体运动中收集机械能,从而形成一个自充电电源系统来驱动可穿戴电子设备,为 FSCs 的自充电体系提供了解决方案.

除了 FSCs 和其他用电器件的复合,研究人员还对 FSCs 自身的多功能做了深入研究. Wang 等^[90]

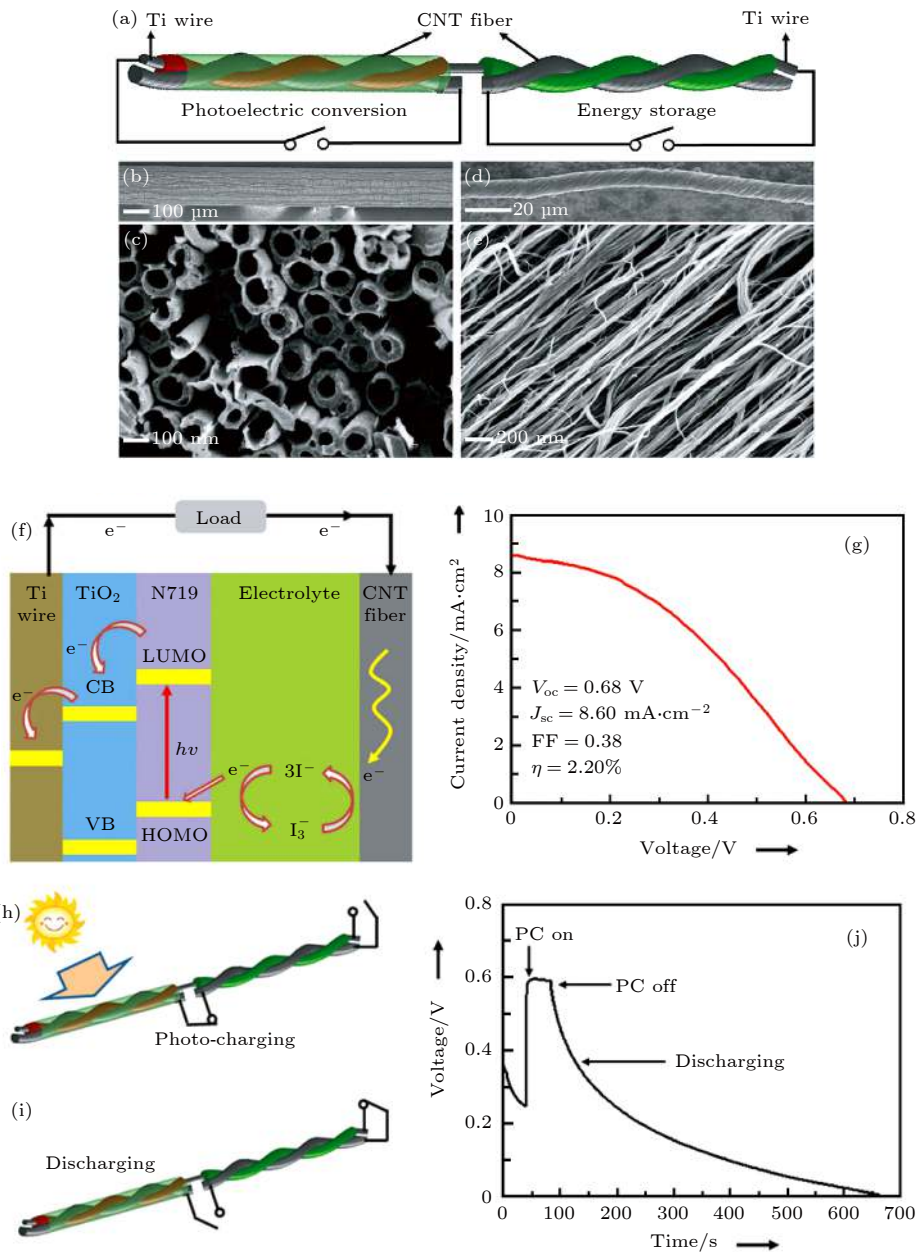


图 18 (a) 用于光电转换 (PC) 和能量存储 (ES) 的集成线形设备的示意图; (b), (c) 分别在低倍率和高倍率下通过电化学阳极氧化 2 h 在钛丝上生长的取向二氧化钛纳米管的 SEM 图像; (d), (e) 分别在低倍率和高倍率下的 CNT 纤维的 SEM 图像; (f) 工作机制示意图, CB = 导带, VB = 价带; (g) 在 AM 1.5 的光照下的典型电流密度/电压曲线; (h), (i) 分别在充电和放电过程中的电路连接示意图; (j) 纤维的充放电曲线, 放电电流为 0.1 mA ^[93]

Fig. 18. (a) Schematic of integrated linear device for photoelectric conversion (PC) and energy storage (ES); (b), (c) SEM images of oriented titanium dioxide nanotubes grown on Ti wires by electrochemical anodization for 2 h at low and high magnifications, respectively; (d), (e) SEM images of CNT fibers at low and high magnifications, respectively; (f) schematic of working mechanism, CB = conduction band, VB = valence band; (g) typical current density/voltage curve under AM 1.5 light; (h), (i) schematic diagram of circuit connection during charging and discharging respectively; (j) typical energy wire light discharge curve. Discharge current is 0.1 mA ^[93].

研究了一种基于光纤的新型集成光电检测系统, 可以同时进行能量储存和光电检测 (图 17(a)—(d)). 在该结构中, 生长在镍纤维上的 Co_3O_4 纳米线作为正极; 碳纤维上的石墨烯既充当负极, 又可作为光电探测器的光敏材料. 在光照下, 石墨烯中产生的电子空穴对通常会在数十皮秒内重新结合, 具体取决于石墨烯的质量和载流子浓度 (图 17(e)—(g)). 然而, 当施加来自完全充电的 FSCs 的外部场时, 电子空穴对被有效地分离. 结果, 电子移动到 Co_3O_4 正极, 并且空穴移动到石墨烯负极, 从而改善了 FSCs 的泄露电流. 因此, 可通过监测泄露电流的变化来完成光电检测. 这种小型化的二合一柔性集成纤维设备为未来可穿戴的纺织电子产品提供了可能性.

FSCs 不仅可以和各种用电元器件或传感器进行组合形成复合多功能器件, 还可以和光电转换器件组合形成发电储电二合一器件. FSCs 和光电转换器件的复合不仅可以产生电能及时储存起来增强发电续航能力, 还可以平滑电流, 增加发电产生电能的瞬时功率. 在一个器件中同时实现光电转换和储能两种功能, 可以进一步提高能量转换和储能效率, 虽然之前有研究尝试将光电转换装置和 SCs 复合, 但是这些平面堆叠结构的器件整体光电转换和存储效率较低. 此外, 这种堆叠器件的二维平面结构限制了它们的应用, 例如在可穿戴纺织品中需要的导线纤维结构^[91,92]. Chen 等^[93] 在钛丝和碳纤维上开发了实现光电转换和能量存储的集成器件, 其中染料敏化太阳能电池充当能量收集发电单元, FSCs 充当能量储存单元 (图 18). FSCs 由电化学沉积的方法在钛丝表面沉积 TiO_2 制备, CNTF 由 CVD 法合成. 其中 FSCs 的面电容高达 1.1 mF/cm^2 , 集成系统的整体光电转换和存储效率为 1.5%. 这为设计光电转换装置和 FSCs 的复合集成器件提供了新思路, 并显示出了发电储电集成器件在柔性可穿戴纺织物上应用的巨大前景.

4 总结与展望

这篇综述系统总结了一维 FSCs 的最新进展. 首先, 介绍了几种不同的纤维基底, 虽然每种基底都有不同的优缺点, 但凭着自身独特的性质都在 FSCs 中发挥着重要作用. 然后, 总结了 FSCs 的碳材料、金属氧化物、金属硫化物、导电聚合物和混

合纳米复合材料等电极材料, 通过分析不同电极材料间的区别和特性, 可以为设计不同用途的 FSCs 在选择电极材料上提供指导. 最后, 总结了 FSCs 在和其他元器件复合形成集成器件方面的应用. 尽管 FSCs 在设计和制备方面取得了诸多研究成果, 但仍有许多待进一步探索解决的问题. 1) FSCs 的拉伸性能需要改进, 虽然之前通过缠绕成弹簧状以实现拉伸, 但是电极材料和基底的结合力和循环稳定性还需提高; 导电聚合物虽然自身具有拉伸性能, 但是在空气中易脱水导致电化学性能骤降的缺点也限制了其发展. 所以未来需要探索新的具有拉伸性能的基底材料或者其他适应拉伸形变的封装方法. 2) 和传统的二维平面 SCs 相比, FSCs 的电化学性能仍然较低, 所以提高其能量密度和电容仍至关重要. 3) 各种电极材料都有各自的缺点, 所以制备掺杂或多种 CMF 材料是未来的发展方向之一. 虽然 CMF 材料往往制备工艺复杂, 步骤繁琐, 但其优异的协同效应和电化学性能吸引了很多研究者的注意. 4) FSCs 作为储能器件, 只有和其他用电器件、传感器件、光电转换等发电器件集成为复合多功能器件才能更好地发挥其作用, 这也是未来设计 FSCs 所需要考虑的. 5) 为了更好地发挥 FSCs 的一维纤维结构优势, 将 FSCs 融入到柔性可编织/可穿戴或其他电子纺织物之中是未来发展的必然趋势.

参考文献

- [1] Zhang Y, Shuai Y, Lou G, Shen Y, Hao C, Shen Z, Zhao S, Zhang J, Chai S, Zou Q 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 11201
- [2] Li Y, Xiao H, Yi T, He Y, Li X 2018 *J. Energy Chem.* **31** 54
- [3] Liu W, Song M S, Kong B, Cui Y 2016 *Adv. Mater.* **29** 1603436
- [4] Heo J S, Eom J, Kim Y H, Park S K 2018 *Small* **14** 1703034
- [5] Wang X, Lu X, Liu B, Chen D, Tong Y, Shen G 2014 *Adv. Mater.* **26** 4763
- [6] Yao B, Zhang J, Kou T, Song Y, Li Y 2017 *Adv. Sci.* **4** 1700107
- [7] Cai J, Chao L, Watanabe A 2016 *Nano Energy* **30** 790
- [8] El-Kady M F, Kaner R B 2013 *Nat. Commun.* **4** 1475
- [9] Wu M F, Yeh S J, Chen C T, Murayama H, Tsuboi T, Li W S, Chao I, Liu S W, Wang J K 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1887
- [10] Wu H, Lou Z, Yang H, Shen G 2015 *Nanoscale* **7** 1921
- [11] Wu Z S, Parvez K, Feng X, Müllen K 2013 *Nat. Commun.* **4** 2487
- [12] Xu J, Wang Q, Wang X, Xiang Q, Shen G 2013 *Acs Nano* **7** 5453
- [13] Wu Y H, Zhen R M, Liu H Z, Liu S Q, Deng Z F, Wang P P, Chen S, Liu L 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 12483

- [14] Jung S, Kim J H, Kim J, Choi S, Lee J, Park I, Hyeon T, Kim D H 2014 *Adv. Mater.* **26** 4825
- [15] Wang Z, Cheng J, Guan Q, Huang H, Li Y, Zhou J, Ni W, Wang B, He S, Peng H 2018 *Nano Energy* **45** 210
- [16] Zhang S W, Yin B S, Liu C, Wang Z B, Gu D M 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 15144
- [17] Meng F, Zheng L, Luo S, Li D, Wang G, Jin H, Li Q, Zhang Y, Liao K, Cantwell W J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 4397
- [18] Zhao J, Li H, Li C, et al. 2018 *Nano Energy* **45** 420
- [19] Theerthagiri J, Karuppasamy K, Durai G, et al. 2018 *Nanomaterials* **8** 256
- [20] Borenstein A, Hanna O, Ran A, Luski S, Brousse T, Aurbach D 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 12653
- [21] Ke Q, Wang J 2016 *J. Mater.* **2** 37
- [22] Chuang C M, Huang C W, Teng H S, Ting J M 2012 *Compos. Sci. Technol.* **72** 1524
- [23] Li Q, Wang Z L, Li G R, Guo R, Ding L X, Tong Y X 2012 *Nano Lett.* **12** 3803
- [24] Huang K J, Wang L, Liu Y J, Wang H B, Liu Y M, Wang L L 2013 *Electrochimica Acta* **109** 587
- [25] Tang Y F, Chen T, Yu S X 2015 *Chem. Commun.* **51** 9018
- [26] He Y B, Li G R, Wang Z L, Su C Y, Tong Y X 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 1288
- [27] Meher S K, Rao G R 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 15646
- [28] Liu Q, Hong X D, Zhang X, Wang W, Guo W X, Liu X Y, Ye M D 2018 *Chem. Eng. J.* **356** 985
- [29] Wu Z, Zhu Y, Ji X 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 14759
- [30] Qu G, Cheng J, Li X, Yuan D, Chen P, Chen X, Wang B, Peng H 2016 *Adv. Mater.* **28** 3646
- [31] Chen T, Hao R, Peng H S, Dai L M 2015 *Angew. Chem. Int. Edit.* **54** 618
- [32] Huang Q, Wang D, Zheng Z 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600783
- [33] Wang Q, Wang X, Jing X, Xia O, Hou X, Di C, Wang R, Shen G 2014 *Nano Energy* **8** 44
- [34] Guo Z, Yang Z, Ding Y, Dong X, Long C, Cao J, Wang C, Xia Y, Peng H, Wang Y 2017 *Chem* **3** 348
- [35] Wang X, Kai J, Shen G 2015 *Mater. Today* **18** 265
- [36] Lin R, Zhu Z, Yu X, et al. 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 814
- [37] Sun H, Xie S, Li Y, et al. 2016 *Adv. Mater.* **28** 8431
- [38] Ai Y, Zheng L, Li L, Shuai C, Park H S, Wang Z M, Shen G 2016 *Adv. Mater. Technol.* **1** 1600142
- [39] Kwon Y H, Woo S W, Jung H R, Yu H K, Kim K, Oh B H, Ahn S, Lee S Y, Song S W, Cho J 2012 *Adv. Mater.* **24** 5145
- [40] Zhang Q, Wang X, Pan Z, et al. 2017 *Nano Lett.* **17** 2719
- [41] Zhang Q, Sun J, Pan Z, et al. 2017 *Nano Energy* **39** 219
- [42] Sun J, Zhang Q, Wang X, Zhao J, Guo J, Zhou Z, Zhang J, Man P, Sun J, Li Q, Yao Y 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 21153
- [43] Cai S, Huang T, Chen H, Salman M, Gopalsamy K, Gao C 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 22489
- [44] Ye H, Wang K, Zhou J, Song L, Gu L, Cao X 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 1109
- [45] Guo K, Wang X, Hu L, Zhai T, Li H, Yu N 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 19820
- [46] Li P, Jin Z, Peng L, Zhao F, Xiao D, Jin Y, Yu G 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800124
- [47] Hu M, Li Z, Li G, Hu T, Zhang C, Wang X 2017 *Adv. Mater. Technol.* **2** 1700143
- [48] Liu W, Feng K, Zhang Y, Yu T, Han L, Lui G, Li M, Chiu G, Fung P, Yu A 2017 *Nano Energy* **34** 491
- [49] Choi C, Sim H J, Spinks G M, Lepró X, Baughman R H, Kim S J 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502119
- [50] Ma W, Chen S, Yang S, Zhu M 2016 *RSC Adv.* **6** 50112
- [51] Zeng Y, Meng Y, Lai Z, Zhang X, Yu M, Fang P, Wu M, Tong Y, Lu X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702698
- [52] Chen Q, Meng Y, Hu C, Yang Z, Qu L 2014 *J. Power Sources* **247** 32
- [53] Ding X, Zhao Y, Hu C, Hu Y, Dong Z, Chen N, Zhang Z, Qu L 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 12355
- [54] Zhao Y, Ding Y, Li Y, Peng L, Byon H R, Goodenough J B, Yu G 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 7968
- [55] Wang Y, Shi Y, Pan L, Ding Y, Zhao Y, Li Y, Shi Y, Yu G 2015 *Nano Lett.* **15** 7736
- [56] Shi Y, Yu G 2016 *Chem. Mater.* **28** 2466
- [57] Shi Y, Ha H, Al-Sudani A, Ellison C J, Yu G 2016 *Adv. Mater.* **28** 7921
- [58] Pramanick B, Cadenas L B, Kim D M, et al. 2016 *Carbon* **107** 872
- [59] Di J T, Zhang X H, Yong Z Z, Zhang Y Y, Li D, Li R, Li Q W 2016 *Adv. Mater.* **28** 10529
- [60] IzadiNajafabadi A, Yasuda S, Kobashi K, et al. 2010 *Adv. Mater.* **22** E235
- [61] Zou M, Zhao W, Wu H, Zhang H, Xu W, Yang L, Wu S, Wang Y, Chen Y, Xu L, Cao A 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704419
- [62] Zheng X, Zhang K, Yao L, Qiu Y, Wang S 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 896
- [63] Bae J, Song M K, Park Y J, Kim J M, Liu M, Wang Z L 2011 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50** 1683
- [64] Yue L, Jia D, Tang J, Zhang A, Liu F, Chen T, Barrow C, Yang W, Liu J 2020 *J. Colloid Interf. Sci.* **560** 237
- [65] Tian J H, Lin B P, Sun Y, Zhang X Q, Yang H 2017 *Mater. Letter.* **206** 91
- [66] Yin Z C, Bu Y Y, Ren J, Chen S, Zhao D M, Zou Y H, Shen S H, Yang D J 2018 *Chem. Eng. J.* **345** 165
- [67] Pal B, Vijayan B L, Krishnan S G, Harilal M, Basirun W J, Lowe A, Yusoff M M, Jose R 2018 *J. Alloy. Compd.* **740** 703
- [68] Wu X, Yao S 2017 *Nano Energy* **42** 143
- [69] Zhang Q, Xu W, Sun J, et al. 2017 *Nano Lett.* **17** 7552
- [70] Rahman M, Davey K, Qiao S Z 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606129
- [71] Chen G F, Ma T Y, Liu Z Q, Li N, Su Y Z, Davey K, Qiao S Z 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3314
- [72] Shen L F, Yu L, Wu H B, Yu X Y, Zhang X G, Lou X W 2015 *Nat. Commun.* **6** 6694
- [73] Zhang P, Guan B Y, Yu L, Lou X W 2017 *Angew. Chem. Int. Edit.* **56** 7141
- [74] Liu Y, Wang Z B, Zhong Y J, Tade M, Zhou W, Shao Z P 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 10
- [75] Sivanantham A, Ganesan P, Shanmugam S 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 4661
- [76] Yu X Y, Yu L, Shen L F, Song X H, Chen H Y, Lou X W 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 7440
- [77] Wang X, Zhang Q, Sun J, Zhou Z, Li Q, He B, Zhao J, Lu W, Wong C, Yao Y 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 8030
- [78] Snook G A, Kao P, Best A S 2011 *J. Power Sources* **196** 1
- [79] Zhang Q F, Uchaker E, Candelaria S L, Cao G Z 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 3127
- [80] Candelaria S L, Shao Y Y, Zhou W, Li X L, Xiao J, Zhang J G, Wang Y, Liu J, Li J H, Cao G Z 2012 *Nano Energy* **1** 195
- [81] Wang G P, Zhang L, Zhang J J 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 797
- [82] Liu S, Sun S H, You X Z 2014 *Nanoscale* **6** 2037
- [83] Yang S, Sun L, An X, Qian X 2020 *Carbohydr. Polym.* **229** 115455
- [84] Nagaraju G, Sekhar S C, Yu J S 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702201
- [85] Le T S, Truong T K, Huynh V N, Bae J, Suh D 2020 *Nano*

- Energy* **67** 104198
- [86] Liu S, Gao D, Li J, Hui K S, Yin Y, Hui K N, Chan Jun S 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 26618
- [87] Zhai T, Wan L M, Sun S, Chen Q, Sun J, Xia Q Y, Xia H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604167
- [88] Liu S, Xu C, Yang H, Qian G, Hua S, Liu J, Zheng X, Lu X 2020 *Small* e1905778
- [89] Li X, Liu D, Yin X, Zhang C, Cheng P, Guo H, Song W, Wang J 2019 *J. Power Sources* **440** 227143
- [90] Wang X, Liu B, Liu R, Wang Q, Hou X, Chen D, Wang R, Shen G 2014 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53** 1849
- [91] Guo W X, Xue X Y, Wang S H, Lin C J, Wang Z L 2012 *Nano Lett.* **12** 2520
- [92] Hsu C Y, Chen H W, Lee K M, Hu C W, Ho K C 2010 *J. Power Sources* **195** 6232
- [93] Chen T, Qiu L, Yang Z, Cai Z, Ren J, Li H, Lin H, Sun X, Peng H 2012 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **51** 11977

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Recent advances in flexible fiber-shaped supercapacitors*

Zhang Xin¹⁾ Chen Xing¹⁾ Bai Tian¹⁾ You Xing-Yan¹⁾ Zhao Xin¹⁾
 Liu Xiang-Yang²⁾ Ye Mei-Dan^{1)3)†}

1) (*Research Institute for Soft Matter and Biomimetics, College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

2) (*Faculty of Science, National University of Singapore, Singapore 119077, Singapore*)

3) (*Jiujiang Research Institute of Xiamen University, Jiujiang 332000, China*)

(Received 24 January 2020; revised manuscript received 13 February 2020)

Abstract

With the continuous development of today's flexible electronic products, fiber-shaped supercapacitors (fiber-shaped supercapacitors, FSCs) have attracted continuous attention. That's due to their advantages such as light weight, controllable volume, good bending and tensile properties, and weavable. Fiber-shaped supercapacitors, with their unique one-dimensional fiber structure, can be combined with various other electrical or power generation devices into multifunctional integrated fiber-shaped electronic devices, which have huge application prospects in the field of wearable electronic textiles. This article describes the latest developments in fiber-shaped supercapacitor devices. Firstly, different fiber substrates are introduced and their advantages and disadvantages are analyzed as well. It also summarizes the electrode materials such as carbon materials, metal oxides and sulfides, conductive polymers, and hybrid nanocomposites of fiber-shaped supercapacitors. By analyzing the differences and characteristics of different electrode materials, it is shown that different electrode materials are suitable for different uses in fiber-shaped supercapacitors. Then we also summarize the application of fiber-shaped supercapacitors in cooperation with other devices to form integrated devices, including integration with general power devices, sensors, other photoelectric conversion devices and other power generation devices into hybrid devices and applied to practice. Finally, by summarizing the recent development results of fiber-shaped supercapacitors and the current challenges in the field, some current bottlenecks and problems of fiber-shaped supercapacitors are proposed, and some suggestions and ideas for the future development direction are put forward.

Keywords: fiber-shaped, supercapacitors, substrates, materials, applications

PACS: 82.47.Uv, 84.60.Ve, 61.46.-w, 85.85.+j

DOI: 10.7498/aps.69.20200159

* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province of China (Grant No. 2017J01026) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 20720180012).

† Corresponding author. E-mail: mdye@xmu.edu.cn