

可穿戴的 纤维状能源器件

◎ 刘连梅 潘剑 彭慧胜

近年来,随着谷歌眼镜、智能手表、手环等为代表的一系列电子设备进入市场,柔性可穿戴电子设备得到了极大重视和快速发展,越来越多的研究工作致力于开发柔性传感器^[1]、柔性驱动器^[2]、人造电子皮肤^[3]等可穿戴的微型电子器件。为了实现整个设备的可穿戴性,对于电子设备不可或缺的能源器件,也迫切需要其具有柔性高、质量轻、可穿戴等特性。而目前的瓶颈在于,传统的能源器件大都为平面刚性,难以有效满足可穿戴设备轻型化、微型化、集成化的发展需要。构建柔性、轻质、可穿戴的高性能纤维状能源器件是解决上述挑战的理想策略之一。纤维状结构能够实现三维方向上的柔性,能够适应多种多样的产品外观设计,而且可以像传统化学纤维一样,通过低成本的纺织技术,制成可穿戴性能良好的织物,从而有效满足可穿戴设备和各种便携式电子设备的发展需要。本文将简要介绍纤维状能源器件的研究进展,包括纤维状太阳能电池、纤维状锂电池、纤维状超级电容器、纤维状集成能源器件以及由纤维状能源器件构建的可穿戴能源织物的应用。

纤维状太阳能电池

传统太阳能电池一般由单晶硅制成,其对阳光入射角度有较高要求,通常太阳光的利用率不到1%,此类太阳能电池的缺陷在于制作和运行成本较高,对应用场地的选择及可移动范围均有很大的局限性。2001

年,纤维状染料敏化太阳能电池概念首次提出。这种新型的纤维状染料敏化太阳能电池以不锈钢丝为基底,以包裹TiO₂的吸附染料粒子为工作电极,然后再涂覆一层透明的导电高分子作为对电极,然后将基底及两个电极置于透明管中,注入电解液封装而成。这种纤维状染料太阳能电池的输出电压虽然只有0.3~0.35伏,并且还存在着对电极电导率低以及电解液腐蚀等问题,但开创了新型太阳能电池的里程碑。近年来,随着研究的深入,电极材料的革新,纤维状染料敏化太阳能电池性能突飞猛进。

纤维状聚合物太阳能电池概念于2007年首次提出。该电池以光导纤维作为电池最内层基底,在纤维轴向方向传导入射光使其到达阳光极层,导电的氧化铟锡层和聚噻吩光活性层依次浸涂于光导纤维表面,最后热蒸镀一层金属铝于器件最外层。该电池由于降低了反射和透射时的能量损耗,使得器件的能量转换效率达到了1.1%。从那时起,针对纤维状聚合物太阳能电池的研究广泛开展。

对比传统平面结构太阳能电池,不管是纤维状染料敏化太阳能电池还是纤维状聚合物太阳能电池都具备独特的一维纤维状构型,更适合在可穿戴器件等领域中应用。

纤维状锂电池

锂离子电池作为一种优良的储能器件,尝试将其制作成纤维状也已成为研究热点。与传统锂离子电池相比,纤维状的锂离子电池具有以下优点:在结构上更容易弯曲、扭曲,甚至拉伸,满足了可穿戴设备的柔性需要;在应用上可以被编织成织物,并且在编织时所形成的孔隙还可以让空气和水蒸气自由传输,满足了可穿戴设备的透气性要求;在性能上无论是单根的纤维状锂

刘连梅:博士研究生,东华大学纺织工程专业,上海201620。
潘剑,硕士研究生;彭慧胜,教授:复旦大学高分子科学系,上海200433。

Liu Lianmei: Doctoral Degree Candidate, Textile Engineering at Donghua University, Shanghai 201620.

Pan Jian, Master degree Candidate; Peng Huisheng, Professor: Department of Macromolecular Science at Fudan University, Shanghai 200433.

离子电池还是被编织而成的电池织物,都对柔性弯曲的基底具有较好的贴合性。

目前的纤维状锂离子电池主要有两种典型结构:同轴结构和平行结构。同轴结构^[4]的纤维状锂离子电池由5个主要部分组成: Ni-Sn 中空-旋转的正极,隔板, LiCoO₂ 负极,水系电解液以及绝缘封装套。这种结构的缺陷在于尺寸相对较大,为毫米级别,同时比容量较低(1 毫安·时·厘米⁻¹)。优点在于其柔性较好且在多次弯折之后仍能维持较好的放电性能。此外,在去除金属集流体之后,可制备出一种同轴结构的纤维状锂离子电池,使得电池的质量和体积得到了大幅度减小。这种锂离子电池以取向碳纳米管(CNT)/Si 复合纤维作为正极,取向 CNT/LiMn₂O₄ 复合纤维作为负极^[5],可达到 106.5 毫安·时·克⁻¹ 的初始比容量和 3.4 伏的输出电压,与 LiMn₂O₄ 的 Si 电压差相一致。此外,通过一根 CNT/LiMn₂O₄ 复合纤维负极和一根 CNT/Li₄Ti₅O₁₂ 复合纤维正极以平行结构构成的纤维状锂离子电池具有更好的性能。两根纤维电极由一层聚偏氟乙烯(PVDF) 薄膜隔绝并被组装进一根热缩管里,得到的锂离子电池在 0.1 毫安的电流下表现出 2.5 伏的放电电压平台和 138 毫安·时·克⁻¹ 的比容量,这样的比容量可以在充放电 100 圈之后仍能保持原始比容量的 85%。

纤维状超级电容器

超级电容器,又称电化学电容器,是近年来快速发展的一种新型储能器件,其工作原理是利用电极表面形成的双电层或发生的二维或准二维法拉第反应存储电能。超级电容器凭借其充放电速度快、使用寿命长、温度特性好、绿色环保等特点,受到了广泛关注。研究领域涉及能源、材料、化学及电子器件等,成为交叉学科的研究热点之一。

传统的超级电容器通常为平面状,但是由于其具有刚性,无法满足可穿戴的需求。目前已有大量工作致力于研究平面状的柔性超级电容器,例如于春江等人以聚二甲基硅氧烷(PDMS) 薄膜为基底铺陈单壁碳纳米管溶液制备出柔性单壁碳纳米管薄膜,并用该薄膜电极制备出平面状超级电容器,该超级电容器可实现 52 法/克的比电容;马赫等人结合激光光片技术制备出石墨烯薄膜,该薄膜的电导率达到 1738 西[门子]/米,并且利用该薄膜作为电极制备的柔性超级电容器的能量密度高达 138 毫瓦·时/厘米³;胡良兵等人以普通织物为基底,吸附单壁碳纳米管溶液制备出柔性电极,用该电极组装的超级电容器比容量可达 62 法/克。这些研究工作虽然取得了不错的结果,但是开发出的平面状

柔性超级电容器在柔性程度、产品构建的适应程度以及穿戴舒适性方面依然有所不足。正因此,纤维状的柔性超级电容器才得到了更多的认可和关注。

近年来,缠绕结构和同轴结构的纤维状超级电容器相继问世。技术方面,考虑到液态电解质的安全性和易损性问题,凝胶电解质被广泛使用,其中以聚乙烯醇(PVA) 和无机酸组成的凝胶电解质最为常用。有研究人员将其与 KNO₃ 液态电解质做了对比,发现使用 PVA/H₃PO₄ 电解质的器件表现出更高的比电容,更适用于纤维状器件。除了设计新结构,许多研究也尝试赋予超级电容器更多功能以扩展应用空间。譬如开发出柔性可拉伸的超级电容器以适应使用过程中产生的形变。

纤维状集成能源器件

将光电转换和电能存储功能集成的概念几乎与光电转换的概念同时出现。根据器件结构的不同,集成器件可分为一体化器件和组装器件两种类型。顾名思义,一体化器件是在同一器件中实现能量转换和存



全固态同轴集成纤维状能源器件示意图 左右分别为聚合物太阳能电池部分和超级电容器部分。

储,电极同时具有转化照射太阳光的能量和存储所产生的电荷的能力;而组装器件则是将能量转换和存储部分先分别独立完成,然后再将太阳能电池和超级电容器连接起来,并共用一个电极来实现。即在太阳能电池端实现能量转化,在超级电容器端进行储存,并在需要时输出到外部电路。

染料敏化太阳能电池作为第三代光伏器件的代表,具备光电转换效率高,制备工艺简单,以及成本低廉等特点,成为集成器件中理想的光能采集器件。研究人员首次尝试制备的纤维状集成能源器件就是通过将染料敏化太阳能电池和超级电容器集成得到的^[6]。首先在合成纤维表面涂上一层金作为共用电极,再在纤维表面生长出 ZnO 纳米线阵列作为活性物质,最后将石墨烯作为另一电极缠绕在共用电极上。该集成器件利用了电极材料本身的优势,例如石墨烯的透明性、导电性和高比表面积, ZnO 较高的比表面积,以及与

纳米发电机良好的匹配性,最终使得器件的光电转换效率为 0.02%,超级电容器的比容量为 0.4 毫法/厘米² (~0.025 毫法/厘米)。虽然该集成器件的性能差强人意,但这一全新的概念为后续研究工作奠定了基础。

为了提高集成器件的性能,研究人员做了很多努力,例如仰志斌等人^[7]将 Ti 丝用 TiO₂ 纳米阵列修饰作为共用电极,再用碳纳米管薄膜分别缠绕在修饰过的共用电极 Ti 丝上,作为两元件的另外一个电极。在光电转换过程中, N719 (对染料敏化太阳能电池里二氧化钛起光敏作用的一种染料)染料敏化二氧化钛纳米管将光能转换为电能,并同时储存在超级电容器中,最终,该器件光电转换效率达到了 2.73%,能量储存效率为 75.7%,电容器的容量为 0.156 毫法/厘米, (3.32 毫法/厘米²),功率密度为 0.013 毫瓦/厘米 (0.27 毫瓦/厘米²),与之前相比有了大幅度的提高。

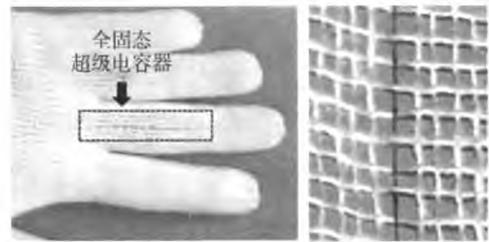
作为另一类具有前景的光电转换器件,聚合物太阳能电池利用空穴传输层和电子传输层取代染料敏化太阳能电池的电解液,因此具有全固态的特点。而且,当前对全固态集成器件的巨大需求也引发了基于聚合物电池集成器件的研究。例如张志涛等人^[8]将 TiO₂ 纳米管修饰的 Ti 丝作为电子收集层,将聚噻吩(P3HT/PCBM)均匀涂于 TiO₂ 表面作为活性层,再在活性层表面沾涂上空穴传输材料,最后以碳纳米管薄膜作为对电极包裹在空穴传输层上。

该集成器件中的聚合物太阳能电池的光电转换效率为 1.01%,电容器的长度比容为 0.077 毫法/厘米。最终可获得 0.82% 的总能量转换效率。值得注意的是,当二氧化钛管阵列的高度在 1.8 微米时,电子和空穴的传输性能更为优异,并且该全固态器件具有极好的柔韧性,在弯曲成不同形状时性能仍能保持稳定,即使在弯曲 1000 个循环后,光电转换和储存效率的衰减仍小于 10%。

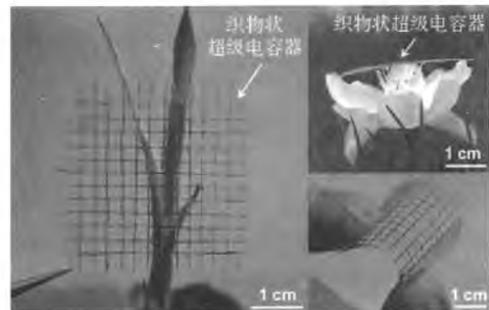
能源织物

能源织物包括光伏织物和超级电容器织物两类。纤维是组成织物的基本单元,如果可以将能源器件做成纤维状,并且具备柔韧性和可编织性,那么将其与织物相结合或者直接制成织物都不再是难题。例如李等人^[9]就将纤维状超级电容器织入手套和织物中。潘邵武等人^[10]以碳纳米管纤维为基底制备织物状超级电容器,该织物状超级电容器可以经受一定的形变而不影响其电化学性能。并且在经历了 200 次弯曲后,电容器仍然能够保持 96.4% 的比容量。纤维状能源器件的设计初衷是满足可穿戴电子设备的需求,将其与织物结合实现真正意义上的可穿戴,尽管这些织物器

件目前还不是特别精细,但他们的出现拓宽了其在可穿戴、生物医药和抗菌织物等方面的应用领域。



织入手套中的纤维状超级电容器



纤维状超级电容器制成的织物

- [1] Wang Y, Yang R, Shi Z, et al. Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 3645-3650.
- [2] Koo I M, Jung K, Koo J C, et al. Development of soft-actuator-based wearable tactile display. *Robotics, IEEE Transactions on Robotics*, 2008, 24(3): 549-558.
- [3] Brohem C A, da Silva Cardeal L B, Tiago M, et al. Artificial skin in perspective: concepts and applications. *Pigment Cell & Melanoma Research*, 2011, 24(1): 35-50.
- [4] Kwon Y H, Woo S W, Jung H R, et al. Cable-type flexible lithium ion battery based on hollow multi-helix electrodes. *Advanced Materials*, 2012, 24(38): 5192-5197.
- [5] Ren J, Zhang Y, Bai W, et al. Elastic and wearable wire-shaped lithium-ion battery with high electrochemical performance. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(30): 7998-8003.
- [6] Bae J, Park Y J, Lee M, et al. Single-fiber-based hybridization of energy converters and storage units using graphene as electrodes. *Advanced Materials*, 2011, 23(30): 3446-3449.
- [7] Yang Z, Deng J, Sun H, et al. Self-powered energy fiber: energy conversion in the sheath and storage in the core. *Advanced Materials*, 2014, 26(41): 7038-7042.
- [8] Zhang Z, Chen X, Chen P, et al. Integrated polymer solar cell and electrochemical supercapacitor in a flexible and stable fiber format. *Advanced Materials*, 2014, 26(3): 466-470.
- [9] Lee J A, Shin M K, Kim S H, et al. Ultrafast charge and discharge bistructured yarn supercapacitors for textiles and microdevices. *Nature Communications*, 2013, 4.
- [10] Pan S, Lin H, Deng J, et al. Novel wearable energy devices based on aligned carbon nanotube fiber textiles. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(4).

关键词: 可穿戴 纤维状 能源器件