

半导体科学与技术丛书

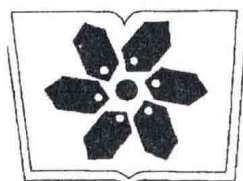
新型纤维状 电子材料与器件

彭慧胜 著



科学出版社

www.sciencep.com



中国科学院科学出版基金资助出版

半导体科学与技术丛书

新型纤维状电子材料与器件

彭慧胜 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书重点介绍了纤维状的有机太阳能电池、锂离子电池、超级电容器、光电转换与储能集成器件以及聚合物发光电化学池。与板状和块状的电子器件相比,这些纤维状的电子器件体积更小、质量更轻,可三维扭曲变形,并可以像化学纤维那样被进一步编成织物,成为多学科交叉研究的一个重要发展方向。

本书可作为化学、物理、材料、能源、生物、医学等相关专业的教师、博士后、研究生和本科生的参考书,也可供有志于推动柔性电子器件和可穿戴设备发展的工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

新型纤维状电子材料与器件/彭慧胜著. —北京:科学出版社, 2016
(半导体科学与技术丛书)

ISBN 978-7-03-046682-2

I. ①新… II. ①彭… III. ①电子材料 ②电子器件 IV. ①TN04
②TN103

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 306512 号

责任编辑: 鲁永芳 赵彦超 / 责任校对: 邹慧卿

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达欣艺术印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 1 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2016 年 1 月第一次印刷 印张: 14 插页: 12

字数: 290 000

定价: 118.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《半导体科学与技术丛书》出版说明

半导体科学与技术在 20 世纪科学技术的突破性发展中起着关键的作用,它带动了新材料、新器件、新技术和新的交叉学科的发展创新,并在许多技术领域引起了革命性变革和进步,从而产生了现代的计算机产业、通信产业和 IT 技术。而目前发展迅速的半导体微/纳电子器件、光电子器件和量子信息又将推动 21 世纪的技术发展和产业革命。半导体科学技术已成为与国家经济发展、社会进步以及国防安全密切相关的重要的科学技术。

新中国成立以后,在国际上对中国禁运封锁的条件下,我国的科技工作者在老一辈科学家的带领下,自力更生,艰苦奋斗,从无到有,在我国半导体的发展历史上取得了许多“第一个”的成果,为我国半导体科学技术事业的发展,为国防建设和国民经济的发展做出过有重要历史影响的贡献。目前,在改革开放的大好形势下,我国新一代的半导体科技工作者继承老一辈科学家的优良传统,正在为发展我国的半导体事业、加快提高我国科技自主创新能力、推动我们国家在微电子和光电子产业中自主知识产权的发展而顽强拼搏。出版这套《半导体科学与技术丛书》的目的是总结我们自己的工作成果,发展我国的半导体事业,使我国成为世界上半导体科学技术的强国。

出版《半导体科学与技术丛书》是想请从事探索性和应用性研究的半导体工作者总结和介绍国际和中国科学家在半导体前沿领域,包括半导体物理、材料、器件、电路等方面的进展和所开展的工作,总结自己的研究经验,吸引更多的年轻人投入和献身到半导体研究的事业中来,为他们提供一套有用的参考书或教材,使他们尽快地进入这一领域中进行创新性的学习和研究,为发展我国的半导体事业做出自己的贡献。

《半导体科学与技术丛书》将致力于反映半导体学科各个领域的基本内容和最新进展,力求覆盖较广阔的前沿领域,展望该专题的发展前景。丛书中的每一册将尽可能讲清一个专题,而不求面面俱到。在写作风格上,希望作者们能做到以大学高年级学生的水平为出发点,深入浅出,图文并茂,文献丰富,突出物理内容,避免冗长公式推导。我们欢迎广大从事半导体科学技术研究的工作者加入到丛书的编写中来。

愿这套丛书的出版既能为国内半导体领域的学者提供一个机会,将他们的累累硕果奉献给广大读者,又能对半导体科学和技术的教学和研究起到促进和推动作用。

夏建白

2005 年 3 月 16 日

前 言

能量的有效转换和储存对于当今社会发展意义重大。太阳能作为一种低成本、分布均匀、可持续再生的清洁能源,吸引了学术界和工业界的广泛关注。太阳能电池是实现光电转换以获得清洁能源的主要途径之一。目前,硅基太阳能电池已经初步实现了应用,但是其制备过程产生的高额消耗与环境污染,限制了它的大规模发展。因此,近几十年来科研界一直致力于发展低成本、环境友好的新一代太阳能电池,如染料敏化太阳能电池、聚合物太阳能电池和钙钛矿太阳能电池等。而在能量储存方面,以锂离子电池和超级电容器为代表的电化学储能器件,已成为常见的供能设备。通过合成新材料和设计新结构来进一步提高器件的储能性能,是目前多学科交叉研究的热点方向。

目前,无论是刚性平板或柔性薄膜的太阳能电池,还是板状或块状的锂离子电池和超级电容器,都难以有效地满足新一代电子产品(如可穿戴设备)的综合性能要求,包括质量轻、体积小、可编织等。例如谷歌眼镜,其镜架上配备了相对笨重的块状锂离子电池,穿戴很不舒服,续航能力低。这一问题已成为可穿戴设备发展的共同瓶颈问题。近年来,纤维状能源器件的蓬勃发展,可能为解决上述难题提供了新的思路。因为与传统的能源器件相比,具有一维结构的纤维状能源器件体积更小、质量更轻。另外,纤维状能源器件可三维扭曲变形,而即使是柔性的薄膜状能源器件,也往往只能一维弯折,三维扭曲可能破坏其结构。更加重要的是,与化学纤维相似,纤维状能源器件可以进一步被编成织物,有效满足各种可穿戴设备的应用要求。

本书基于我们课题组的研究工作,主要介绍新型纤维状电子材料和能源器件的发展历史及研究现状。构建高性能纤维状能源器件的关键是选择合适的电极材料,因此本书首先对比总结现有的纤维电极,重点介绍一大类可满足能量转换和储存器件要求的新型碳纳米材料纤维电极,主要包括碳纳米管纤维和石墨烯纤维。以上述碳纳米材料纤维作为电极,构建了纤维状的染料敏化太阳能电池、聚合物太阳能电池和钙钛矿太阳能电池,系统地比较了上述三类纤维状太阳能电池的优缺点。以碳纳米材料纤维作为电极,分析了纤维状储能器件(如锂离子电池和超级电容器)的最新进展。在纤维状太阳能电池和储能器件的研究基础上,进一步在一根纤维器件上同时实现光电转换和电化学储能,获得具有自供电能力的纤维状集成器件。另外,基于与纤维状能源器件相似的电极和结构,本书也介绍了一类最新发展的纤维状聚

合物发光电化学池。最后,把纤维状的太阳能电池、锂离子电池、超级电容器以及能量转换与存储集成器件编成织物,为纤维状能源器件在可穿戴和便携式设备中的规模化应用提供了理论和实验支持。

本书总结了我们的课题组近八年在柔性电子材料和器件方向的主要研究工作,希望能给从事化学、物理、材料、能源、生物医学等相关专业学习和工作的本科生、研究生、博士后、教师等提供参考,也希望能给有志于推动可穿戴设备发展的工程技术人员以有益的帮助和启发。由于可穿戴设备发展时间较短,研究内容系多学科深度交叉,加之作者学识水平与能力有限,必然存在一些疏漏和不当之处,恳请广大读者批评指正。

本书由我们课题组研究生和博士后集体完成,其中第1章由博士生孙浩起草,第2章由博士生丘龙斌起草,第3章由博士生潘绍武和硕士生方欣共同起草,第4章由博士生张智涛起草,第5章由博士生邓珏和丘龙斌共同起草,第6章由博士生李厚朴、官国振和硕士生林惠娟共同起草,第7章由博士后翁巍、博士生张晔和硕士生赵阳共同起草,第8章由邓珏、孙浩和姜艺舒共同起草,第9章由张智涛和硕士生李一明共同起草,第10章由潘绍武起草,第11章由孙浩起草。本书大部分的插图由博士生徐一帆提供,孙浩在本书的编写过程中承担了大量的统筹工作,方欣和王莉清博士为本书的出版做了大量的编辑和整理工作,在此一并致以衷心的感谢。本书部分章节和内容编译于 *Fiber-shaped Energy Harvesting and Storage Devices* (Springer 出版社,彭慧胜,2015年)。最后,特别感谢鲁永芳编辑,她的热情约稿和持续支持使本书最终得以问世。

彭慧胜

2015年4月于复旦江湾校区

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 能量转换和储存器件的发展	1
1.1.1 能量转换	1
1.1.2 能量储存	1
1.2 传统平面状能源器件面临的挑战	2
1.3 纤维状能源器件的兴起	3
1.3.1 纤维状能量转换器件	3
1.3.2 纤维状能量储存器件	3
1.3.3 纤维状集成器件	4
1.4 纤维状能源器件的最新进展	4
参考文献	5
第 2 章 导电纤维	7
2.1 引言	7
2.2 金属丝	8
2.2.1 钛丝	8
2.2.2 不锈钢丝	10
2.2.3 其他金属丝	10
2.3 碳纳米管纤维	11
2.3.1 制备方法	11
2.3.2 可纺碳纳米管阵列	15
2.4 石墨烯纤维	23
2.4.1 石墨烯的合成	23
2.4.2 石墨烯纤维的制备	25
2.4.3 石墨烯纤维的性能	26
2.4.4 复合纤维	27
2.5 碳纤维和高分子纤维	27
2.5.1 碳纤维	27
2.5.2 高分子纤维	27
2.6 总结	28

参考文献	29
第3章 纤维状染料敏化太阳能电池	33
3.1 染料敏化太阳能电池概述	33
3.1.1 热力学原理	34
3.1.2 动力学过程	37
3.1.3 材料	41
3.1.4 表征	43
3.1.5 小结	43
3.2 纤维状染料敏化太阳能电池概述	43
3.2.1 金属电极	44
3.2.2 非金属电极	46
3.3 缠绕结构的纤维状染料敏化太阳能电池	46
3.3.1 工作电极	47
3.3.2 对电极	52
3.3.3 电解质	57
3.4 同轴结构的纤维状染料敏化太阳能电池	58
3.5 纤维状染料敏化太阳能电池的功能化	60
3.6 展望	63
参考文献	64
第4章 纤维状聚合物太阳能电池	67
4.1 聚合物太阳能电池概述	67
4.1.1 工作原理	67
4.1.2 器件结构	69
4.1.3 材料	70
4.1.4 表征	72
4.1.5 总结	73
4.2 纤维状聚合物太阳能电池概述	73
4.2.1 缠绕结构的纤维状聚合物太阳能电池	73
4.2.2 同轴结构的纤维状聚合物太阳能电池	74
4.3 基于碳纳米管的纤维状聚合物太阳能电池	76
4.4 展望	81
参考文献	81
第5章 纤维状钙钛矿太阳能电池	83
5.1 钙钛矿太阳能电池概述	83
5.1.1 工作原理	84
5.1.2 器件结构	86
5.1.3 材料	88

5.1.4 小结	89
5.2 柔性钙钛矿太阳能电池	89
5.3 纤维状的钙钛矿太阳能电池	91
5.4 可拉伸纤维状钙钛矿太阳能电池	93
5.5 总结与展望	97
参考文献	97
第 6 章 纤维状超级电容器	99
6.1 超级电容器概述	99
6.1.1 储能原理	100
6.1.2 电极材料	102
6.1.3 纤维状超级电容器	105
6.2 缠绕结构的纤维状超级电容器	105
6.2.1 概述	105
6.2.2 碳纳米管纤维/钛丝复合超级电容器	107
6.2.3 碳纳米管纤维/导电高分子复合纤维	107
6.2.4 碳纳米管复合纤维	108
6.2.5 石墨烯纤维	108
6.3 同轴纤维状超级电容器	109
6.3.1 结构	110
6.3.2 制备	111
6.3.3 同轴结构纤维状超级电容器的性能	112
6.4 多功能纤维状超级电容器	115
6.4.1 可拉伸的纤维状超级电容器	115
6.4.2 智能变色的纤维状超级电容器	117
参考文献	119
第 7 章 纤维状锂离子电池	121
7.1 锂离子电池概述	121
7.1.1 基本原理	122
7.1.2 正极	124
7.1.3 负极	125
7.1.4 电解质	126
7.2 柔性锂离子电池	127
7.2.1 平面状柔性锂离子电池	127
7.2.2 可拉伸锂离子电池	128
7.2.3 电缆状的锂离子电池	129
7.3 纤维状的锂离子电池	130
7.3.1 纤维状的 CNT/MnO ₂ 正极	131

7.3.2 纤维状 CNT/Si 负极	133
7.3.3 纤维状 LiMn_2O_4 -Si 电池	136
7.3.4 纤维状的 LiMn_2O_4 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池	139
7.4 展望	144
参考文献	145
第 8 章 纤维状集成器件	147
8.1 集成器件概述	147
8.1.1 一体化器件	147
8.1.2 组装器件	149
8.1.3 材料和表征	151
8.1.4 小结	151
8.2 纤维状集成器件概述	151
8.3 染料敏化太阳能电池和超级电容器的集成器件	152
8.3.1 同轴结构的集成器件	152
8.3.2 缠绕结构的集成器件	155
8.4 聚合物太阳能电池和超级电容器集成器件	157
8.5 可拉伸纤维状集成器件	158
8.6 展望	159
参考文献	160
第 9 章 纤维状发光器件	162
9.1 有机发光器件概述	162
9.2 有机发光二极管	162
9.2.1 OLED 概述	162
9.2.2 工作机理	163
9.2.3 器件结构	165
9.2.4 材料	166
9.3 聚合物发光电化学池	171
9.3.1 PLEC 概述与研究进展	171
9.3.2 工作原理与器件结构	171
9.3.3 材料	174
9.3.4 PLEC 性能表征	177
9.4 纤维状发光器件	179
9.4.1 概述	179
9.4.2 纤维状聚合物发光电化学池	179
9.5 展望	185
参考文献	186

第 10 章 能源织物	189
10.1 能源织物概述	189
10.2 织物状能源器件的制备	190
10.2.1 织物状光伏器件	190
10.2.2 织物状超级电容器	196
10.3 展望	201
参考文献	201
第 11 章 总结与展望	202
11.1 优势	202
11.2 应用	203
11.3 挑战和展望	204
索引	206
《半导体科学与技术丛书》已出版书目	207
彩图	

第 1 章 绪 论

本章从传统的平面状能量转化和储存器件出发,介绍了构建纤维状器件的必要性。首先讨论了传统的平面状太阳能电池、超级电容器和锂离子电池在器件构建和应用中遇到的瓶颈,然后从能量转换、能量储存和器件集成三个方面简要介绍了纤维状器件的发展历史和最新进展。

1.1 能量转换和储存器件的发展

1.1.1 能量转换

面对日益严重的能源危机,人们必须找到并利用可再生和清洁的能源,以满足人类社会持续增长的能源需求。太阳能作为一种取之不尽、用之不竭的能源,一直被认为是解决人类能源危机的重要能量来源。目前商用的硅基太阳能电池虽然具有较高的能量转换效率,但是存在生产过程复杂、成本较高等严重问题。而且,它们一般被制成刚性板状结构,不利于其在柔性和便携式电子器件领域的应用。

染料敏化太阳能电池作为新一代太阳能电池的代表,自 1991 年问世以来,因工艺简单、性能稳定、可构建柔性器件等特点受到了学术界和工业界的广泛关注^[1]。目前报道的染料敏化太阳能电池最高光电转换效率超过 13%,已经达到了商业化的基本要求^[2]。

全固态聚合物太阳能电池同样备受关注。其超薄的结构可通过溶液方法实现,同时材料来源广泛且消耗较少,全固态特征也有利于构建柔性器件。聚合物太阳能电池主要通过引入具有共轭结构的高分子来吸收太阳光而产生并输运载流子,从而获得电流。自共轭高分子和 C_{60} 的光诱导现象于 1992 年被发现以来,聚合物太阳能电池的光电转换效率已经得到显著提高^[3]。目前,通过设计新型低带隙的高分子材料,聚合物太阳能电池的最高光电转换效率达到了 10.6%^[4]。

1.1.2 能量储存

能量储存同样是 21 世纪人类面临的重大挑战之一。现代社会日益严峻的生态问题亟需成本低廉、环境友好且性能优异的能源储存器件。便携式电子设备和电动汽车市场的繁荣,激发了人们开发更高功率密度和能量密度的能量储存器件的

热情。作为能量储存器件中的两个重要分支,电化学电容器(又称超级电容器)和锂离子电池通常由正负电极、隔膜和电解质构成。电能通过物理或电化学过程实现储存。在充电和放电过程中,离子在两极之间穿梭,通过外电路产生电流。器件所能储存的能量主要由电极的性质决定,包括其微观结构、电导率、比表面积和电化学性能等。

超级电容器被广泛认为是最高效的能量储存器件之一。它的基本概念由 Becker 在其 1957 年申请的一项专利中首次提出,并在 1978 年由 Panasonic 公司实现商业化^[5]。与传统的电池相比,超级电容器显示出如下突出优势:高功率密度($10 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$)、快速充电、优异的循环稳定性($>10^5$ cycles)和高库仑效率。尽管大部分超级电容器的能量密度较低,但可通过与锂离子电池联用而弥补这一不足。例如,在混合动力汽车中,超级电容器能提供瞬时功率用于加速或爬坡,并在非工作状态时被重新迅速充电,以满足瞬时提供高输出功率的实际需求。

锂离子电池是另一类被广泛研究的能量储存器件,并已经呈现出取代传统二次电池的趋势。与传统的二次电池(如铅酸电池或镍镉电池)相比,锂离子电池具有长循环寿命、高能量密度和无记忆效应等优异性能。而金属锂电极可以用碳基材料取代,提高了器件的性能和安全性。在锂离子电池体系中,锂离子穿梭于正极(如 LiCoO_2)和负极(如石墨)之间,以实现能量的储存和释放。

1.2 传统平面状能源器件面临的挑战

传统平面状能量转换和储存器件虽然已经取得了众多引人瞩目的成果,但其面临的挑战依然十分严峻。与传统硅基太阳能电池相比,染料敏化和聚合物太阳能电池突出的优势之一在于能通过塑料导电基底构建柔性器件。然而,塑料导电基底难以承受制备过程中半导体金属氧化物较高的退火温度(如 TiO_2 的 $450\sim 500^\circ\text{C}$)。柔性聚合物太阳能电池虽然能通过丝网印刷或卷对卷技术进行大面积构建,但能量转换效率通常非常低。此外,随着可穿戴电子器件的蓬勃发展,迫切需要柔性高、质量轻、可穿戴的高性能能量转换和储存器件,而传统的平面状能源器件通常很难满足上述要求。例如,即使是柔性的薄膜状能源器件,往往只能在一维方向上弯曲,而不能三维扭曲,否则可能被损坏,但对于各种可穿戴设备,使用过程中必然涉及三维弯折变形。另外,对于可穿戴设备,板状或膜状的能源器件相对过于笨重,也很难大面积集成到织物中,以充分发挥可穿戴设备的应用优势。因此,发展出柔性、轻质、可穿戴的高性能能源器件,成为迫切需要解决的重大难题。

1.3 纤维状能源器件的兴起

1.3.1 纤维状能量转换器件

微电子和纺织技术的蓬勃发展,为解决上述瓶颈问题提供了重要思路。如果把能量转换和储存器件制成微型纤维,就能通过类似芯片集成的方法,把这些微型供能纤维集成到各种微电子设备中;也能通过低成本的纺织技术,把连续的能源纤维编成织物或其他柔性结构,以满足规模化生产和应用的要求。与平面状能源器件相比,纤维状能源器件可以三维扭曲变形、质量较轻,可以有效满足各种微电子产品尤其是可穿戴设备的发展需要。

2001年,染料敏化太阳能电池最早被设计成纤维状结构^[6]。这种新型的纤维状染料敏化太阳能电池,以一根吸附染料和 TiO_2 粒子的不锈钢丝作为工作电极,并在工作电极表面包覆透明的导电高分子作为对电极。器件被插入到一根透明管中,注入电解质后封装即可。对于 10 cm 长的纤维状染料敏化太阳能电池,可输出 0.3~0.35 V 的电压。尽管器件的性能受到诸如导电高分子层较低的电导率、电解质的腐蚀性等因素的影响,光电转换效率和稳定性都相对较低,但纤维结构带来的巨大应用优势引起了能源、材料、化学、物理、微电子、纺织、医学等广泛领域研究人员的巨大兴趣。经过十多年深入而广泛的研究,纤维状染料敏化太阳能电池的光电转换效率已经超过 8%,引入固态电解质可以进一步大幅度提高纤维状能源器件的稳定性。

2007年,聚合物太阳能电池被成功制备成纤维状结构^[7]。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光阳极层。导电的氧化锡锡层和 P3HT 或 PCBM 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。由于降低了反射和透射损耗,器件的光电转换效率达到 1.1%。在此后的几年时间里,人们通过引入碳纳米管纤维电极和优化结构,进一步提高了纤维状聚合物太阳能电池的效率。

因为具有比染料敏化和聚合物太阳能电池更高的光电转换效率和全固态结构,钙钛矿太阳能电池近年来引起了人们的极大关注和热情。2014年,钙钛矿太阳能电池也被成功制备成柔性的纤维状结构,光电转换效率在 3%~4%,但远低于平面状钙钛矿太阳能电池的光电转换效率,因此具有广泛的发展空间。

1.3.2 纤维状能量储存器件

早在 2002 年,基于取向单壁碳纳米管纤维的纤维状超级电容器就已经出现。

制得的超级电容器具有 $5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量和 $0.6 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的能量储存密度, 并且其储能性能在 1200 多次充放电循环后仍然能较好保持^[8]。这种纤维状超级电容器可以进一步被编成织物, 显示了作为柔性能源织物的巨大潜力。另外, 这项工作也首次使具有优异力学、电学及电化学性能的取向碳纳米管纤维进入人们的视野, 逐渐成为构建纤维状能源器件的重要纤维状电极材料之一。

如前所述, 纤维状超级电容器具有高功率密度、快速充放电和长循环寿命等优势, 但是它较低的能量密度在一定程度上限制了其应用。因此, 开发具有更高能量密度的纤维状锂离子电池也非常重要。在 2005 年, Wallace 制备出了第一个锂离子聚合物电池^[9]。铂丝作为正负两极的基底, 并在负极和正极上分别原位电聚合聚吡咯-六氟磷酸盐和聚吡咯-聚磺苯乙烯。为防止两极短路, 正极被预先缠绕在一个聚偏氟乙烯薄膜卷成的卷上, 负极插入中空的聚偏氟乙烯卷中, 电池则被封装在一个充满电解质的玻璃瓶里。整个电池的放电容量约为 $10 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电电压平台约为 1 V, 并可以进行 30 个循环的充放电。器件在打一个结后仍然显示出和打结前相似的容量, 体现了器件较高的柔性, 为发展纤维状锂离子电池奠定了重要基础。第一个纤维状锂离子电池出现在 2013 年, 分别以金属锂和取向碳纳米管纤维作为电极, 但金属锂可能产生严重的安全问题, 后来改用两根碳纳米管杂化纤维作为正负极, 得到了安全的纤维状锂离子电池。

1.3.3 纤维状集成器件

在研究初期, 纤维状能量转换和储存器件分别被独立探讨, 但随着研究的不断深入, 发现把能量转换和储存功能集成在一根纤维器件上可以实现完全自供电, 更有效地发挥纤维状结构的优势。例如, 通过使用合适的材料和设计串联结构, 可以在一根纤维上实现光能-电能和机械能-电能的转换, 并同时储存在超级电容器中^[10]。

1.4 纤维状能源器件的最新进展

目前, 纤维状能源器件的结构、性能、制备工艺、电极材料和器件功能化等多个方面都已取得实质性进展。经过独立第三方认证, 2013 年纤维状染料敏化太阳能电池的最高光电转换效率已经达到了 8.45%, 并且实现了可拉伸、磁响应等多种功能的集成^[11-13]。全固态纤维状聚合物太阳能电池最高光电转换效率达到 3.81%, 全固态的特点使器件具有较高的稳定性^[14]。

同轴和缠绕两种结构的纤维状超级电容器都已经被制备出来。面向纤维状超级电容器的研究主要涉及合成储能性能更高的电极材料, 以增大器件的比容量。其中

最有效的策略是引入赝电容物质,如金属氧化物(MnO_2 , RuO_2)、导电高分子(聚苯胺、聚吡咯或聚(3,4-乙烯二氧噻吩)或掺杂的碳材料(氮掺杂的石墨烯)。例如,近期报道的一种纤维状超级电容器,具有 $300 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的高体积比容量,并表现出与输出电压和容量分别为 4 V 和 500 μAh 的薄膜状锂离子电池相当的能量密度,但是其功率密度却比后者高两个数量级^[15]。此外,纤维状超级电容器已经被尝试编成织物,这也被认为是纤维状能源器件向可穿戴领域迈出的重要一步。

纤维状锂离子电池的发展尚处于起步阶段^[9]。目前,纤维状锂离子电池的质量比容量虽然与平面状相当,但是器件整体的容量仍然较低,需要进一步提高纤维状锂离子电池中活性物质的负载。另一个令人振奋的消息是纤维状锂离子电池也被编成了可拉伸的储能织物,并被用作可穿戴电子器件的供能系统^[16]。

和纤维状锂离子电池一样,纤维状集成器件的发展也刚刚开始。然而,近年来纤维状太阳能电池和超级电容器获得的众多进展为纤维状集成器件的快速发展奠定了良好的基础。在器件结构方面,同轴和缠绕结构的纤维状集成器件都已被实现^[16,17];在电解质的使用方面,液态电解质和全固态的纤维状集成器件都已有报道^[18];为适应实际应用需要,可拉伸的纤维状集成器件也已被成功制备。我们有理由相信,通过对器件结构、材料使用和制备工艺的进一步优化,纤维状集成器件的性能还能够大幅度提升。

参 考 文 献

- [1] Oregan B, Gratzel M. *Nature*, 1991, 353 (6364):737-740.
- [2] Mathew S, Yella A, Gao P, et al. *Nature Chemistry*, 2014, 6 (3):242-247.
- [3] Sariciftci N, Smilowitz L, Heeger A, et al. *Science*, 1992, 258 (5087):1474-1476.
- [4] You J, Dou L, Yoshimura K, et al. *Nature Communications*, 2013, 4:1446.
- [5] Dai L, Chang D, Baek J, et al. *Small*, 2012, 8 (8):1130-1166.
- [6] Baps B, Eber-Koyuncu M, Koyuncu M. *Key Engineering Materials*, 2001, 206:937-940.
- [7] Liu J, Namboothiry M, Carroll D. *Applied Physics Letters*, 2007, 90 (13):133515.
- [8] Dalton A, Collins S, Munoz E, et al. *Nature*, 2003, 423 (6941):703.
- [9] Wang J, Too C, Wallace G. *Journal of Power Sources*, 2005, 150:223-228.
- [10] Bae J, Park Y, Lee M, et al. *Advanced Materials*, 2011, 23 (30):3446-3449.
- [11] Yang Z, Sun H, Chen T, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52 (29): 7545-7548.
- [12] Yang Z, Deng J, Sun X, et al. *Advanced Materials*, 2014, 26 (17):2643-2647.
- [13] Sun H, Yang Z, Chen X, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52 (32): 8276-8280.
- [14] Lee M, Eckert R, Forberich K, et al. *Science*, 2009, 324 (5924):232-235.

- [15] Yu D, Goh K, Wang H, et al. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9 (7):555-562.
- [16] Ren J, Zhang Y, Bai W, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53 (30): 7864-7869.
- [17] Chen T, Qiu L, Yang Z, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51 (48): 11977-11980.
- [18] Zhang Z, Chen X, Chen P, et al. *Advanced Materials*, 2014, 26 (3): 466-470.