

柔性纤维状电池研究进展

许帅 孙江东 孙鹏飞 胡侨乐 聂文琪 徐珍珍

Flexible and fiber-shaped batteries—A review

XU Shuai, SUN Jiangdong, SUN Pengfei, HU Qiaole, NIE Wenqi, XU Zhenzhen

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220527.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

用于可穿戴智能纺织品的复合导电纤维研究进展

Research progress of composite conductive fiber in wearable intelligent textiles

复合材料学报. 2021, 38(1): 67–83 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200922.002>

Ti基MXene及其复合材料在金属离子电池中的进展

Research progress of Ti-based MXene and its composites in metal-ion batteries

复合材料学报. 2020, 37(12): 2984–3003 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200717.001>

磷掺杂石墨相氮化碳的制备及其在锂硫电池中的应用

Preparation of phosphorus-doped graphitic carbon nitride and its application in lithium-sulfur batteries

复合材料学报. 2021, 38(5): 1558–1566 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.005>

混合氨-碱沉淀剂制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /还原氧化石墨烯复合材料及其电化学性能

Ammonia-alkali mixed precipitant route for preparation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /reduced graphene oxide composites and electrochemical performance

复合材料学报. 2017, 34(7): 1589–1595 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161013.002>

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ -碳纳米管-还原氧化石墨烯复合材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical properties of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -carbon nanotubes-reduced graphene oxide composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1921–1929 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171018.002>

表面改性对活性炭孔结构及热电转换性能的影响

Effects of surface modification on the porous structure and thermal-electric energy conversion of activated carbon

复合材料学报. 2017, 34(5): 1069–1074 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160711.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220527.002

柔性纤维状电池研究进展



分享本文

许帅¹, 孙江东¹, 孙鹏飞¹, 胡侨乐¹, 聂文琪^{*1,2,3}, 徐珍珍^{*1}

(1. 安徽工程大学 纺织服装学院, 芜湖 241000; 2. 青岛大学 省部共建生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室, 青岛 266071;
3. 安徽省纺织工程技术研究中心, 芜湖 241000)

摘要: 纤维电池具有维度低、灵活性好、形状普适性强、与纺织品高度融合等特点, 可满足柔性电子产品电路元件的供能需求。近年来纤维电池的研究, 不仅关注于电极材料的微纳复合, 探索多功能、可扩展和高集成系统的纤维电池逐渐成为研发的焦点。此外, 规模化生产纤维状电池也取得了一定的突破, 包括电池组装、集成、连续生产等。基于此, 本文从纤维基底材料和制备工艺两方面对近期纤维电池的研究成果展开论述, 并对工业化生产纤维电池的最新突破进行评述, 最后, 总结纤维状电池发展存在的问题并分析展望未来需要攻克的重点难点。

关键词: 纤维电池; 电极材料; 液态金属; 产业化; 可穿戴

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)02-0665-13

Flexible and fiber-shaped batteries—A review

XU Shuai¹, SUN Jiangdong¹, SUN Pengfei¹, HU Qiaole¹, NIE Wenqi^{*1,2,3}, XU Zhenzhen^{*1}

(1. School of Textile and Garment, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China; 2. Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textiles, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 3. Anhui Engineering and Technology Research Center of Textile, Wuhu 241000, China)

Abstract: With low dimensionality, flexibility, shape-adaptable, and high integration with textiles, fiber batteries can meet the energy supply needs of circuit elements of flexible electronics. In recent years, research on fiber batteries has not only focused on active materials composited in electrodes, but exploring multi-functional, scalable, and highly integrated systems of fiber batteries. In addition, certain breakthroughs have been made in the large-scale production of fiber-based batteries, including battery assembly, integration, and continuous production. Based on this, this paper discusses the recent research results of fiber batteries in terms of fiber substrate materials and preparation processes, and it also review the latest breakthroughs in the industrial production of fiber batteries. Finally, this paper summarize the problems in the development of fiber batteries and analyze the key difficulties that need to be overcome in the future.

Keywords: fiber-sharped batteries; electrode materials; liquid metal; industrialization; wearable

随着可穿戴电子产品市场份额的不断扩大, 柔性可穿戴储能设备的开发受到了越来越多研究人员的关注。产业对高性能、小体积、形状稳定性好的柔性电力系统有着较高的要求。然而, 现

阶段柔性电池的研究依旧以“三明治”结构的平面电池^[1]为主, 依托集流体的柔性, 通过纳米活性材料的复合, 配合凝胶电解质(GPEs)^[2-3]的使用及薄膜衬底^[4-6]的封装构筑柔性平面电池, 但这种柔

收稿日期: 2021-04-01; 修回日期: 2021-04-27; 录用日期: 2021-05-19; 网络首发时间: 2022-05-28 18:42:23

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220527.002>

基金项目: 省部共建生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室(青岛大学) 开放课题(KF2020210); 安徽省自然科学基金(2008085QE213); 安徽工程大学开放课题(Xjky2020038); 安徽工程大学科研启动基金(2020YQQ044); 安徽省纺织工程技术研究中心、安徽省高等学校纺织面料重点实验室开放基金(2021AETKL06)

State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textiles (Qingdao University) (KF2020210); Natural Science Foundation of Anhui Province (2008085QE213); Open Project Program of Anhui Engineering and Technology Research Center of Textile (Xjky2020038); Research Funding from Anhui Polytechnic University (2020YQQ044); Open Project Program of Anhui Engineering and Technology Research Center of Textile, Anhui Province College of Anhui Province College Key Laboratory of Textile Fabrics (2021AETKL06)

通信作者: 聂文琪, 博士, 讲师, 研究方向为可穿戴产储能器件及传感器 E-mail: wengqinie@163.com;

徐珍珍, 博士, 教授, 研究方向为纺织复合材料及柔性储能器件 E-mail: xuzhenzhen@ahpu.edu.cn

引用格式: 许帅, 孙江东, 孙鹏飞, 等. 柔性纤维状电池研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 665-677.

XU Shuai, SUN Jiangdong, SUN Pengfei, et al. Flexible and fiber-shaped batteries—A review[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 665-677(in Chinese).

性电池不具备弯曲扭结及屈曲变形等多维度形变适应性,限制了其应用场景。

与传统刚性电池或平面结构电池的电极材料相比,一维纤维电池电极材料具有高柔性、多曲率性能稳定、应用领域普适性广等特点。具体来说:①纤维电池与当前纺织行业具有高度的兼容性。纱线是织物的重要组成部分,纤维状电池可以被认为是功能性纱线,可直接作为能源存储单元“织”入纺织品;②以纤维状电池为基材,采用机织/针织工艺制备功能面料具有透气性,解决了大多数平面结构电池安全性问题;③纤维电池可用于制造各种柔性电源,具有优异的灵活性、兼容性和小型化潜力,应用前景广阔。

现阶段纤维电池的研究主要以锂离子电池、锌离子电池为主体,这是由于锂离子电池及锌离子电池均具有较高的理论容量,且电极反应动力学性能较好。基于此,本文对上述两种类型纤维状电池的研究及产业化制备方法进行综述,系统总结不同类型的纤维电池最新研究成果,对不同类型纤维电池的储能性能及循环稳定性进行归纳,并阐明纤维电池的功能化、扩展性和在智能可穿戴应用领域的突破。最后,对纤维电池的产业化、规模化生产推广进行概述,为柔性可穿戴储能器件的制备提供参考。

1 纤维状锂离子电池

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、工作电压高等特点,已成为各种便携式电子产品使用最广泛的商用电源之一。但传统的硬质锂离子电池因其形状普适性、安全性较差等问题在可穿戴产品应用领域受到限制,探索开发高性能纤维状锂离子电池成为柔性储能元件重点突破方向之一。现阶段纤维状锂离子电池的制备主要以金属纤维或纺织纤维为基础,依托金属纤维或纺织纤维自身的柔性构筑同轴、加捻及平行排列的结构(图1),满足一定储能需求的同时赋予纤维高柔性特征。

1.1 金属基锂离子电池纤维电池

金属基锂离子电池是由 Kwon 等^[7]首次提出的,以 Cu 丝和 Al 丝为衬底,将活性物质 Ni-Sn 分别负载在基体表面构筑纤维电池的正极和负极,再将其卷绕成空心状,钴酸锂 (LiCoO₂) 作为电解质,聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate, PET) 作为隔膜材料构筑一维纤维电池,其结构如图 2(a) 所示。制备的纤维状电池容量可达

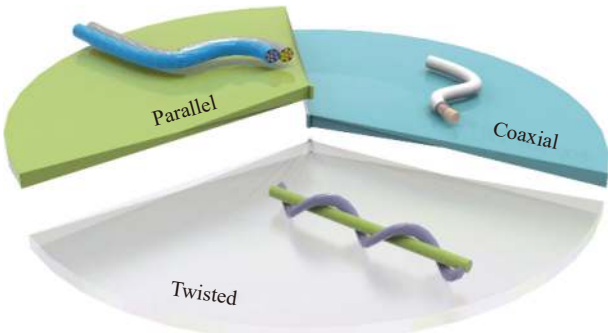


图1 三种纤维电池配置的示意图

Fig. 1 Schematic representation for the three types of fiber-shaped battery configurations

1 mA·h/cm。该纤维状锂离子电池的成功制备为柔性储能元件的开发提供了新思路,电池纤维化的设计逐渐成为热点研究。活性物质与基体材料的黏附牢度决定了材料的循环稳定性及能量存储,基于此 Liu 等^[8]利用工艺不锈钢纤维 (SSFs) 作为集流体制备含硫纤维悬浮式电极。依托 SSFs 电极的多孔结构(图 2(b)),可以实现电解液的毛细自吸,以该复合纤维电极为负极制备的线状锂硫电池具有良好的机械稳定性、柔性和优异的电化学性能,在 167.5 mA/g (0.1 A/s) 的电流密度下,其容量可达 762.5 (mA·h)/g, 100 次循环后仍保持高稳定性。类比刚性锂离子电池可知,负极质量虽只占整个电池系统的 20%,但其高能量密度对电池性能的提高同样具有加成作用,为了提高纤维锂离子电池的能量存储,构建硅氧负极或硅碳负极并对基底材料进行预锂化可有效提高石墨负极的理论容量。Zhang 等^[9]制备了一种超高能量密度、同轴结构的硅基负极锂离子电池。如图 2(c) 所示,锂化硅 (Li_xSi) 为基底材料,通过与碳纳米管 (CNT) 杂化形成内层负极,外层正极为 CNT,该电池比电容在 0.1 mA 时为 1 250 mA·h/g,能量密度高达 512 W·h/kg,其同轴结构保证了纤维状电池各部件的高度完整性和各层的紧密配合,避免了应力集中,具有更好的柔韧性。除了水系的锂离子电池,锂空气电池纤维化设计也有着巨大应用前景。由于 Li-CO₂ 电池具有超高的理论能量密度和环境友好性, Li 等^[10]以 Ti 金属为基材,将 N 掺杂 CNT 网络 (N-CNTs) 固定在 Ti 丝表面构建正极,并与涂覆凝胶聚合物电解质 (GPE) 的 Li 线进行包覆集成,构建高性能纤维型 Li-CO₂ 电池(图 2(d))。该电池可实现 CO₂ 在 Ti 丝上的催化固碳,所得纤维电池其放电容量高达 9 292.3 mA·h/g,但该纤维

电池循环性能较差(低于 100 次), 限制推广应用。

1.2 纺织基锂离子电池纤维电池

以金属为基底构建的纤维状锂离子电池, 其骨架为金属纤维, 虽在一定程度能实现弯曲变形, 但柔顺性较差, 脆性较大, 且多次弯曲后, 电池

的容量保持率衰减严重, 储能性能不稳定。因此, 一些研究人员将纺织纤维作为电池的基底材料, 如天然纤维和合成纤维(棉、麻、涤纶、锦纶、氨纶等), 通过负载导电、活性物质制备具有柔性、高导电率的纤维电极材料。

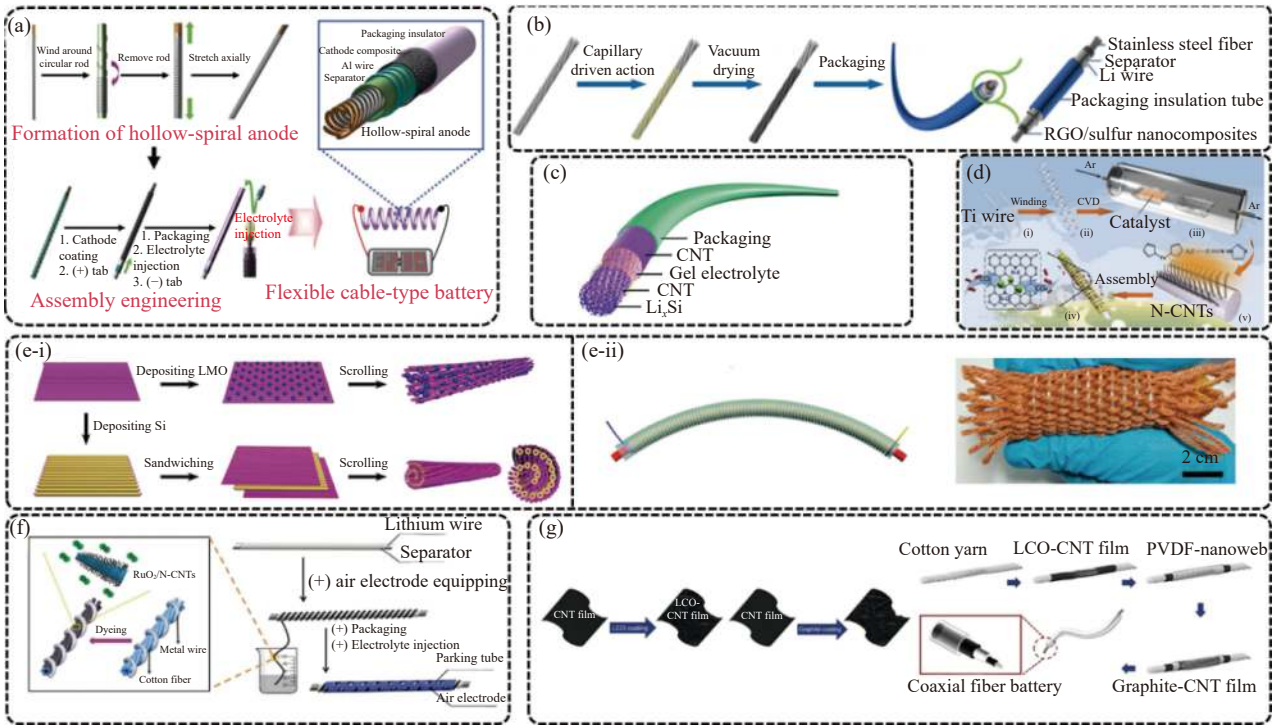


图 2 锂离子纤维电池: (a) 空心卷绕纤维电池结构示意图及制备^[7]; (b) 不锈钢纤维 (SSFs) 基底纤维电池制备^[8]; (c) 同轴结构锂离子纤维电池^[9]; (d) 纤维状锂空气电池结构及制备^[10]; (e-i) 卷绕制备电极; (e-ii) 包缠制备纤维电池^[11]; (f) 棉纱基底的锂空气电池^[12]; (g) 高电解质容量的同轴锂离子电池^[13]

Fig. 2 Fiber-shaped lithium-ion batteries: (a) Schematic illustration of hollow wound fiber battery structure and preparation process^[7]; (b) Stainless steel fibre (SSFs) substrate fiber-sharped battery preparation^[8]; (c) Coaxial structure lithium-ion fiber-sharped battery^[9]; (d) Fiber-sharped lithium-air battery structure and preparation^[10]; (e-i) Winding preparation of electrodes; (e-ii) Double wrapping preparation of fiber-sharped battery^[11]; (f) Lithium-air battery used cotton yarn substrate^[12]; (g) Coaxial lithium-ion battery with high electrolyte capacity^[13]

Weng 等^[11] 以棉纱为基底, 如图 2(e-i) 所示, 将 CNT 阵列薄膜与 Si 复合后卷绕成纤维作为负极, CNT 阵列沉积锰酸锂 (LMO) 并加捻作为正极, 利用凝胶电解质防止两电极接触短路, 采用双包缠工艺制备棉纤维锂离子电池, 该纤维电池容量为 0.22 mA·h/cm, 能量密度为 0.75 mW·h/cm, 以此为纱线, 采用织造技术制备织物电极 (图 2(e-ii)), 能量密度可达 5 mW·h/cm²。目前大部分高性能锂离子电池电解液采用有机体系, 但有机电解质含有较多有害物质, 这对纤维电池在柔性可穿戴领域应用中存在严重的安全隐患。为了克服这一问题, Lin 等^[12] 提出了在导电氮掺杂碳纳米管 (N-

CNTs)/棉纱上制备由 RuO₂ 颗粒组成的独立空气电极 (RuO₂/N-CNTs)。借助棉纤维较高的吸湿性, 将电解液吸附到纤维内部进行存储。因此, 棉纤维不仅作为基底材料, 还作为电解质的吸附载体材料 (图 2(f))。该棉纤维锂空气电池具有 1 981 mh·A/g 极高储能容量, 且在循环充放 100 次后仍可保持 2.6 V 的稳定输出电压。Song 等^[13] 同样以棉纱作为电解质储存器和纤维骨架基材, 在外层包裹 CNT 薄膜制备了同轴纤维状锂离子电池 (图 2(g))。卷绕的棉纱能容纳高达自身质量 9 倍的电解质, 其直径膨胀可达 20%, 为电池提供了大量交互离子存储空间, 该纤维电池能量密度为

144.82 mW·h/cm³, 且电极与电解液界面稳定, 循环寿命高。

纤维锂离子电池继承了传统刚性电池高能量密度、高工作电压等优点, 且在柔性、可穿戴方面表现优异, 具有广阔的应用前景。但柔性锂离子电池发展仍面临着一些阻碍, 包括循环寿命低、有机电解质稳定性差及电极材料成本高等。开发低成本、高稳定性、可工业化批量生产的锂离子电池纤维电池仍是需要解决的主要问题。

2 纤维状锌离子电池

2.1 金属纤维基锌离子电池

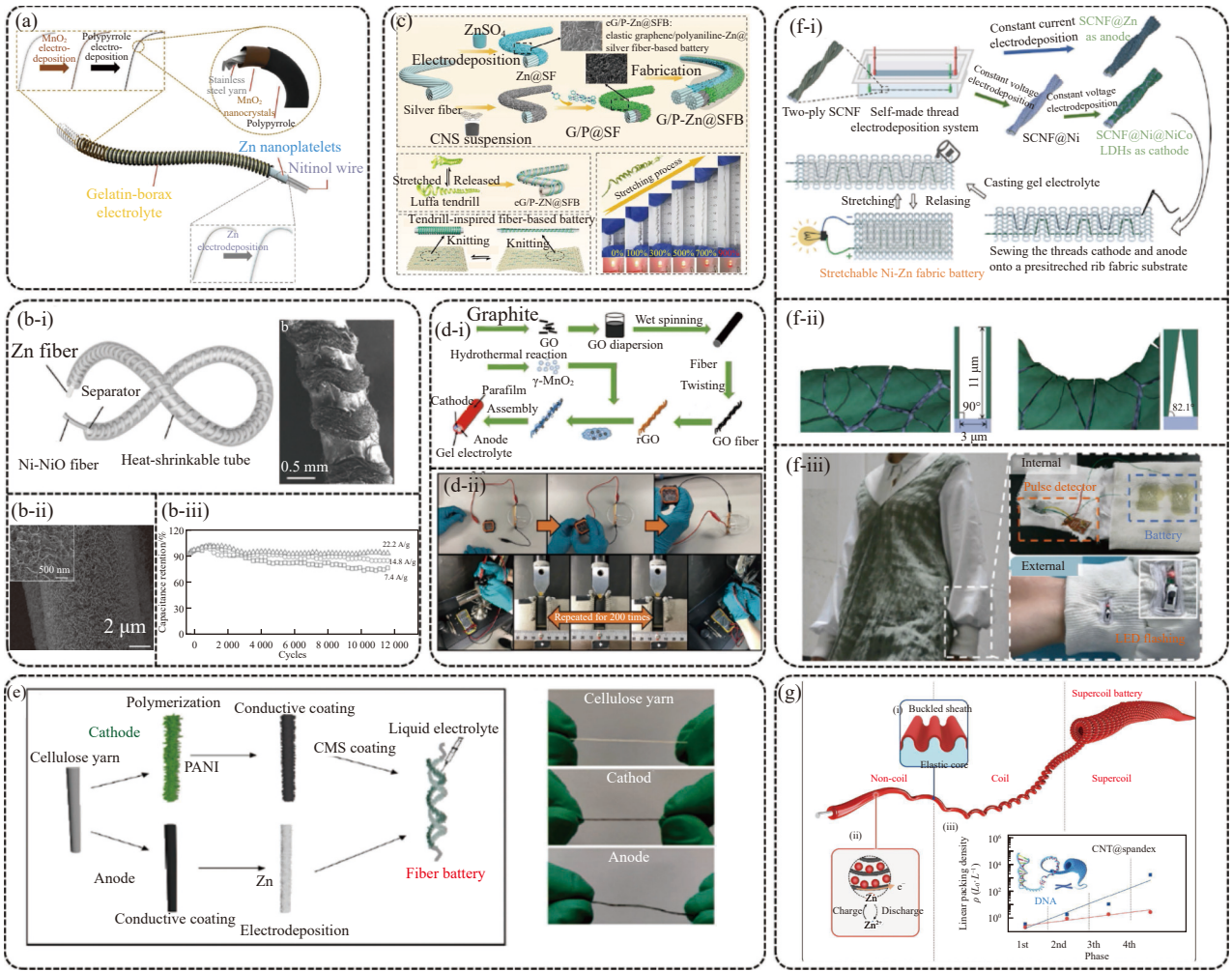
相比较于锂离子电池, 锌电具有较高的理论容量 (820 mA·h/g 或 5 854 mA·h/cm³), 在水溶液中反应电位较低 (vs 标准氢电极 0.76 V), 且电极反应为双电子转移等优点, 因此柔性锌基电池被认为是可穿戴电子产品中锂离子电池最具潜力的替代产品。此外, 锌离子电池在水系电解质体系中稳定性较好, 反应平稳, 电解液普适性高, 成本较低。故近年来研究人员以金属纤维为衬底开发柔性锌电展开了较多的理论研究和试样制备, 并取得了一定的成果。

Wang 等^[14]以不锈钢丝 (SS) 为柔性基底材料, 在纤维表面负载 MnO₂ 和聚吡咯 (PPy) 复合活性材料制备电池正极, 负极以形状记忆的镍钛诺 (NT) 丝为衬底, 通过电化学聚合将金属 Zn 沉积在纤维表面, 最后, 采用包缠工艺将正极卷绕在负极上构筑纤维电池, 如图 3(a) 所示。凝胶电解质选用明胶-硼砂基聚合物, 防止电池电极间接触短路。该锌离子电池在 0.5 A/s 时, 比容量达到 174.2 mA·h/g。但该电池循环稳定性较差, 难以满足工业化应用需求, 1 000 次循环充放电后能量保持率仅为 60%。通过理论分析可知, 金属锌的嵌入、脱出速率及电极与电解液的界面稳定性是影响电池循环寿命的重要因素, 为了提高电池的稳定性, Zeng 等^[15]设计了一种基于 Ni-NiO 纳米片的柔性全固态镍锌纤维电池, 如图 3(b-i) 所示, 通过简便、高效的水热和低温热处理工艺制备了无黏结剂的多孔 Ni-NiO 纳米片, 其异质结构 (图 3(b-ii)) 可以显著提高离子扩散速率和电解质渗透率, 增强电极电解液界面稳定性。所制备的纤维电池功率密度达到 20.2 mW/cm², 充放电循环 10 000 次后容量衰减仅为 3.4% (图 3(b-iii))。为了更好的满足柔性产品的

应用场景, 开发高拉伸变形且储能性能稳定的锌离子纤维电池成为关注的焦点。Li 等^[16]受丝绒生物结构启发制备了一种大拉伸变形的锌离子电池, 如图 3(c) 所示, 该纤维状电池以银纤维为基底材料, 将石墨烯纳米片吸附在纤维表面, 再通过电化学聚合方法沉积聚苯胺纳米线并与石墨烯进行复合制备正极, 负极采用化学聚合方式将锌负载在银纤维表面。最后, 两电极平行排列卷绕在弹性氨纶丝上, 形成具有超高拉伸形变的纤维状电池, 该纤维电池不仅储能性能较好, 能量密度为 36.04 mW·h/cm³, 充放电循环 1 000 次后容量保有率为 76.5%, 且拉伸形变高达 900%, 最大拉伸形变时储能性能仍为初始性能的 71%。虽然柔性好、形状适应性强的纤维状锌离子电池与可穿戴微电子器件适配性较高, 但高成本和较复杂的加工工艺限制了柔性锌离子电池的商业化应用。基于此, Subjalearndee 等^[17]采用一种低成本、可商业化的制备方法构筑纤维锌离子电池, 如图 3(d-i) 所示, 以湿法纺丝工艺连续制备还原氧化石墨烯 (RGO) 纤维, 再将 γ-MnO₂、炭黑、黄原胶或聚偏氟乙烯黏合剂 (PVDF) 混合成浆料, 涂覆在纤维表面构筑纤维电极。最后将该纤维电极与 Zn 负极平行组装成纤维电池, 电化学性能测试计算可知, 该纤维电池比容量高达 230 mA·h/g (0.4 A/s), 充放电循环 200 次仍有 80% 电容保有率, 且在实际使用中展现出高柔曲性 (图 3(d-ii))。

2.2 纺织纤维基锌离子电池

天然纤维素是一种环保、低成本的天然聚合物, 因此, 纺织纤维基锌离子电池同样受到研究人员的广泛关注。Yi 等^[18]采用纺丝技术制备再生纤维素纤维, 并以此为基体, 利用聚苯胺聚合过程中带电粒子对棉基团的吸附及键合作用, 将聚苯胺负载在纤维表面, 并通过电化学沉积原位生长 Zn 得到如图 3(e) 所示的锌离子纤维电池。该纤维电池具有高力学性能可以吊起 100 g 重物, 且在 1 000 次循环充放电后性能保有率可达 91.9%。相比较于天然纤维, 合成纤维具有强度高、制备工艺简单、市场占有率大等特点, 如涤纶、尼龙 (Nylon) 等。尼龙耐磨性和弹性好, 大分子组成含有大量极性酰胺键, 易与活性材料结合, 是纤维电极较好的基体材料。Wu 等^[19]以核壳结构的镀银尼龙纤维缝纫线 (SCNF) 为基底, 制备了具有螺旋多组份芯壳结构的 SCNF@Ni@NiCo 纤维状电池, 其中



eG/P-Zn@SFB—Elastic graphene/polyaniline-Zn@silver fiber-based battery; GNS—Graphene nanoplatelets; GO—Graphene oxide; rGO—Reduced graphene oxide; SCNF—Separately sewing core-shell silver-coated nylon fiber; LDHs—Layered double hydroxides; PANI—Polyaniline; CMS—Carboxymethyl cellulose; L_0 —Initial linear length; L —Linear length after stacking

图 3 (a) 不锈钢丝 (SS) 基底锌离子电池^[14]; (b-i) 全固态镍锌纤维电池结构及 SEM 图像; (b-ii) 多孔 Ni-NiO 纳米片异质结构; (b-iii) 电池循环充放电寿命^[15]; (c) 超高形变纤维电池^[16]; (d-i) 湿法纺丝制备纤维电池; (d-ii) 锌离子纤维电池柔性展示^[17]; (e) 纤维素基底纤维电池^[18]; (f-i) 螺旋状多组分芯壳结构的纤维电池制备; (f-ii) 活性材料的裂纹结构; (f-iii) 纤维电池为脉冲系统供电示意图^[19]; (g) 超螺旋结构锌离子纤维电池^[20]

Fig. 3 (a) Stainless steel (SS) substrate zinc-ion battery^[14]; (b-i) All-solid-state Ni-Zn fiber battery structure and SEM images; (b-ii) Porous Ni-NiO nanosheet heterostructure; (b-iii) Battery cyclic charge/discharge life^[15]; (c) Ultra-high deformation fiber-sharped battery^[16]; (d-i) Wet spinning preparation of fiber-sharped battery; (d-ii) Flexible demonstration of fiber-sharped ZIBs^[17]; (e) Cellulose substrate fiber-sharped battery^[18]; (f-i) Preparation of fiber battery with spiral multi-component core-shell structure; (f-ii) Cracked structure of active material; (f-iii) Schematic illustration of fiber-sharped battery to power a pulsed system^[19]; (g) Super spiral structure zinc-ion fiber battery^[20]

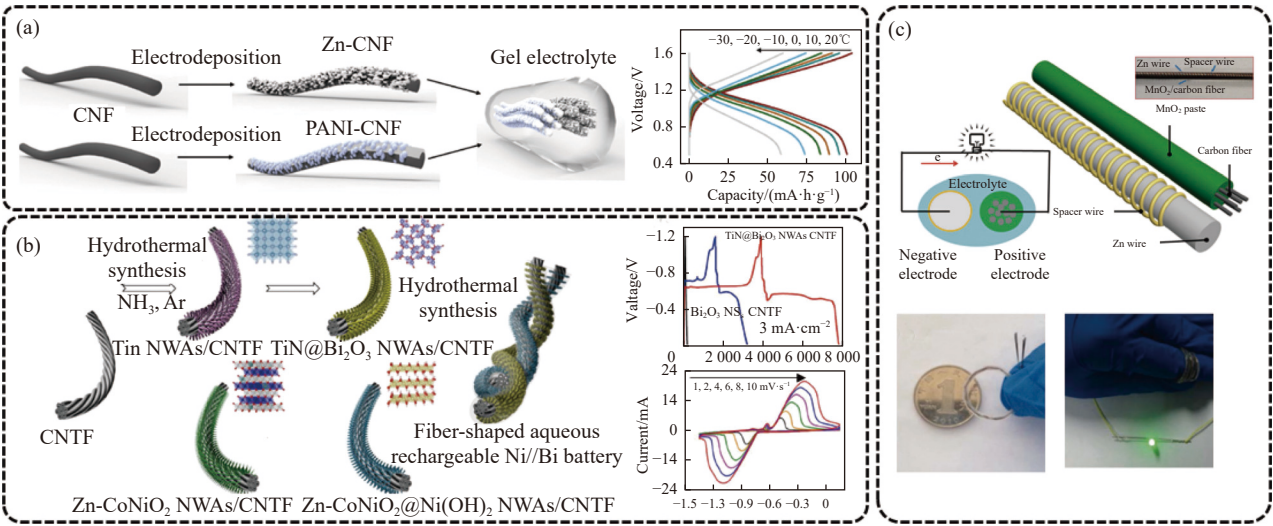
镀银尼龙长丝为芯层，导电 Ni 粒子为夹层，镍钴层状双氢氧化物 (NiCo LDHs) 为壳层，如图 3(f-i) 所示，由于裂纹结构 (图 3(f-ii)) 和外壳的黏附性，降低了电子转移势垒，故 SCNF@Ni@NiCo LDHs 螺旋正极表现出优异储能特性、灵活性和耐久性。以该正机组装的水系和全固态镍锌纤维电池具有优异的电化学性能，内阻低、离子传输速率快、输出稳定，能量密度和功率密度高达 249.2 W·h/kg 和 18.315 kW/kg。此外，该纤维电池细度小、强度高，满足后道纺织加工技术对纤维力学性能的

要求，可实现与织物较好融合，为脉冲检测系统进行能量供给 (图 3(f-iii))，实现柔性供能的需求。氨纶 (Spandex) 因其优异的弹性受到人们的关注，Lee 等^[20] 借助氨纶这一优点设计出超螺旋结构的纤维状电池 (图 3(g))。将弹性芯纤维和具有活性材料的导电壳层进行超螺旋 (即二次扭转)，卷曲引起的结构变化有利于电极有效封装，且长度仅占初始线圈结构的 29%。与非螺旋电池、螺旋结构电池及报道过的可伸缩的纱线/纤维电池相比，高封装的超螺旋结构赋予了该纤维状电池卓越的

拉伸能力 (800%) 和线性容量 (0.029 mA·h/cm)。

虽然天然纤维和合成纤维均具有独特的理化性能,但其作为纤维电池的组成单元仅提供骨架作用,自身不导电限制了电荷传输,增加了能量内耗,降低了输出,存在一定的缺陷。为了解决这一问题,以导电材料/碳材料为纺丝液进行纺丝制备高性能纤维并以此为基体构筑纤维电池不仅赋予纤维高柔曲性及一定的强力,还可兼具金属纤维的导电特性,实现电荷传递,是提高纤维电池体积比电容较好的方法之一。碳纳米纤维 (Carbon nanofibers, CNFs) 是由多层石墨片卷曲而成的纤维状纳米碳材料,具有强度高、质量轻、比表面积大及高导电性等特点,故 Cong 等^[21]以碳纳米纤维为基底制备了耐低温、无树状枝晶的纤维状锌离子电池,如图 4(a) 所示,分别在纤维表面电化学沉积 Zn 和聚苯胺 (PANI) 制备正极和负极,电解质选取乙二醇 (EG)/聚乙烯醇 (PVA) 复合水凝胶,将其平行组装成纤维状电池,容量在电流密度 0.2 A/g 时达到 145 mA·h/g,充放电循环 1 000 次后性能保持率为 75.1%。该锌离子电池柔性可以编织到织物,实现移动储能的同时兼具高循环寿命,且其特殊的水凝胶体系使电池可以在 -30℃ 维持优异性能,满足户外极端条件下的使用需求。碳纳米管纤维 (Carbon nanotubefibers, CNTFs) 分子结构具有规整的碳六元环,碳原子上

的电子在大范围内可形成离域 π 键,具有显著的共轭效应,通过掺杂手段拓宽带隙的电子跃迁通道,极大提高其导电性能,电导率可达 10^6 S/m,高于金属导体,故以 CNTFs 为基材构筑纤维电池是可行的方法。Li 等^[22]采用分层核壳异质结构,制备了一种性能优异的 Ni-Bi/Zn 电池。如图 4(b) 所示, CNTFs 先后水热生长氮化钛 (TiN) 纳米线阵列和三氧化铋 (Bi_2O_3) 纳米片制备 $\text{TiN}@\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTF}$ 负极,再水热生长锌掺杂的氧化镍钴 (Zn-CoNiO_2) 纳米线阵列和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片制备 $\text{Zn-CoNiO}_2@\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CNTF}$ 正极,纳米片层提高了离子结合位点,增加了离子扩散/转移速率,因此纤维电池性能较高,且循环稳定无枝晶生长。组装成的 Ni-Bi 纤维电池容量高达 $314.96 \text{ mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$,功率密度为 $20.04 \text{ W}/\text{cm}^3$,且 5 000 次充放电循环后的容量保持率为 88.6%,性能优异。尽管 CNFs 和 CNTFs 构筑的纤维电池性能较高,但规模化制备困难、工艺复杂、成本高等限制了其市场化应用需求,而碳纤维 (Carbon fiber, CF) 工业化程度较高,价格相对较低,故以 CF 作为基底材料是开发轻量化、高性能便捷式能源可行方法之一。Yu 等^[23]首次提出一种锌离子纤维状电池,该电池采用商用 CF 作为基底,在其表面浸涂 MnO_2 制备负极,锌丝被密封在一个透明、柔性的聚合物管中,电极的组合如图 4(c) 所示。测试结果表明,该电池开



PANI—Polyaniline; NWAs—Nanowire arrays; NSs—Nanosheets

图 4 (a) 碳纳米纤维 (CNFs) 基底纤维电池示意图及电化学性能^[21]; (b) 碳纳米管纤维 (CNTFs) 基底纤维电池示意图及电化学性能^[22]; (c) 碳纤维 (CFs) 基底纤维电池示意图及柔性展示^[23]

Fig. 4 (a) Schematic illustration and electrochemical performance of carbon nanofibers (CNFs) substrate fiber-shaped battery^[21]; (b) Schematic illustration and electrochemical performance of carbon nanotube fibers (CNTFs) substrate fiber-shaped battery^[22]; (c) Schematic illustration and flexible demonstration of carbon fiber (CFs) substrate fiber-shaped battery^[23]

路电压为 1.5 V, 接近理论电压。当放电电流密度为 70 mA/g, 放电容量达到 166 mA·h/g。同时纤维电池也表现出良好的柔韧性和弯曲性, 弯曲状态下, 电池的容量没有任何损失。

对近期柔性锌离子电池的研究总结可以看出, 安全性、易组装、高容量、低成本、环境友好等优势, 使锌离子柔性电池展现出巨大的应用前景。通过柔性纤维基底材料和高性能正极纳米材料的开发, 锌离子电池克服了循环寿命低、电压窗口偏窄等缺点, 但在耐久性、电池容量等方面与理论容量仍存在较大差距, 为了更好的应用于实际产品中, 高性能锌离子电池的研发依旧需要进一步探索。

3 新型材料基纤维电池

总结近期纤维电池研究成果发现, 新型材料基纤维电池(金属有机骨架(MOFs)和液态金属等材料)逐渐展现出特有的性能如高流动性、高导电性、高比表面积, 为新一代可穿戴电力系统的发展提供了更多的可能。

3.1 MOF 基纤维电池

MOFs 是一种配位聚合物, 是以金属离子为连接点、有机配位体为支撑构成的三维空间结构, 具有三维多孔结构, 可提供大量反应结合位点, 能有效提高电池界面反应速率。Li 等^[24]在 MOF 衍生 N 掺杂碳纳米片阵列上生长 Ag₂O, 以聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)为缓冲层为正极, 构建了全固态纤维状 Zn/Ag₂O 电池(图 5(a))。该固态纤维状 Ag₂O 电池具有 1.57 mW·h/cm² 的高能量密度和优异的循环耐久性(200 次循环后为 79.5%), 高于同期所有 Ag₂O 电池性能。然而, 大多数 MOFs 本身的导电性能较差, MOFs 基电极大多是通过涂覆技术将活性材料与导电材料及黏合剂混合形成, 导致一些不可避免的“死块”阻塞 MOFs 的活性位点, 降低材料的储能性能。因此, 无黏连均匀化负载活性物质是提高 MOFs 基纤维电池的主要方式。Man 等^[25]设计一种具有高离子/电子传输的自支撑 MOFs 电极(图 5(b-i)), 在一维通道的 CNTFs 上生长 Ni-MOF-74, 该方法可实现连接点与配体的无黏结结合, 提高材料的储能性能, 图 5(b-ii)展示了无黏结电极的优势。电化学性能表明, 该纤维的能量密度为 186.28 mW·h/cm³, 在弯曲 90° 情况下充放电循环 1 000 次, 性能保持率高达 94.4%。在此技术的基础上, Lu 等^[26]从电解质动

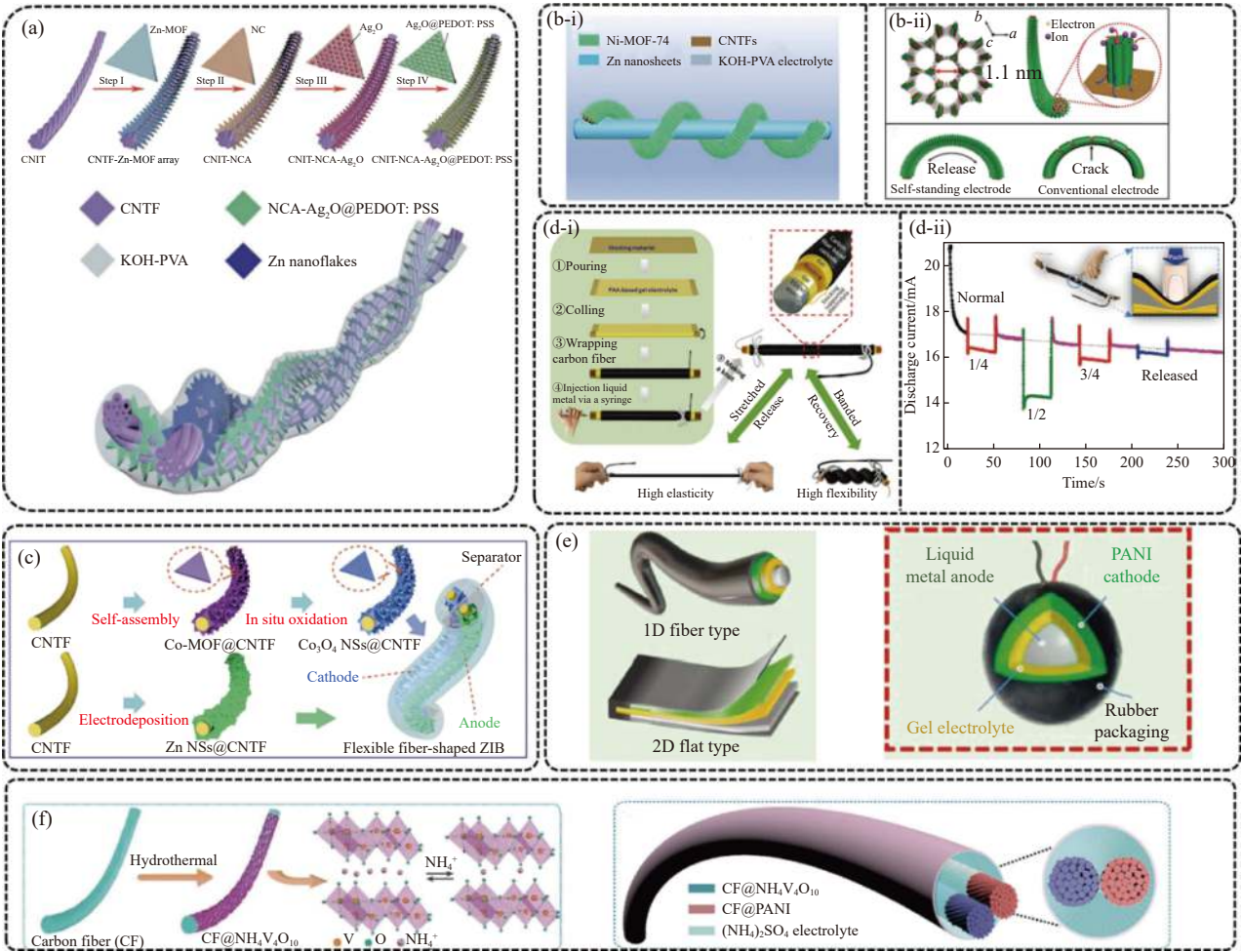
力学的角度出发, 在水溶液体系中预先添加微量载流离子, 制备了超高循环寿命的柔性纤维电池。该电池正极通过在 CNTFs 上自组装钴材料, 构建 Co-MOF, 经原位氧化形成 Co₃O₄ 纳米片阵列, 负极为电沉积锌纳米片(制备流程如图 5(c)所示), 所得纤维电池, 具有 158.70 mA·h/g (1 A/g), 充放电循环 10 000 次后容量保有率高达 97.27%。

3.2 液态金属

传统电池集流体材料一般选用的是金属片(如铜片), 但硬度较大限制了其在柔性和可拉伸产品的应用推广, 为了解决这一问题, 几乎所有的负极金属都以细长体、弹簧或螺旋结构存在, 虽然实现了电池的可拉伸, 但形状结构易固化, 置换困难。液态金属是新型金属材料, 由于其高流动性、高电导率受到研究人员的广泛关注, Liu 等^[27]使用无毒的共晶镓铟液态金属(EGILM)为负极材料, 将弹性聚丙烯酸(PAA)凝胶电解质膜涂覆负极表面并卷绕成纤维状, 再缠绕一层铂(Pt)在碳纤维布上组装成柔性金属-空气电池, 如图 5(d-i)所示, 由于负极液态金属的高流动性, 因此将负极材料可在电极腔内更新。基于液体金属的流动性及正极纤维的柔韧性, 电池呈现出独特的可变形态, 手指轻压即可改变形状(图 5(d-ii)), 且通过手指挤压可调控电池放电电流的大小, 这是传统电池所不具备的独特性能。此外, 相比较于传统金属-空气电池所面临的电解液易于涸、重新注入活性反应体系成本高等问题, 开发一种可充电的液态金属基柔性电池具有十分重要的意义。Fu 等^[28]以 Ga₆₈In₂₂Sn₁₀ 液态金属为负极, 导电聚合物聚苯胺(PANI)为正极, 研制了一种可在低温下工作的可变形二次水系电池(图 5(e))。在 GaInSn 合金负极中, Ga 是活性成分, 而 Sn 和 In 增加了耐酸性, 同时使共晶点降低到 -19℃, 这一特性使基于该液态金属基底的电池能够实现如图 5(e)所示的形状变化, 极大的扩展了人们对“柔性”电池的定义。

3.3 钒酸铵基纤维电池

目前可充电电池的反应机制主要是金属及其离子的氧化还原反应, 电压反应平台较高, 而新型无机非金属电池电解液以水系盐溶液为主, 故离子扩散速率较快, 电压反应平台较低, 活性材料的晶面间距较大, 更易提高离子迁移速率, 形成离子的快速嵌入脱出。因此, 非金属纤维电池同样成为下一代储能技术研究的热点。



NC—Nnanocarbon; PEDOT : PSS—Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate); PVA—Polyvinyl alcohol

图5 新型材料基纤维电池: (a) 加捻型 Zn/Ag₂O 电池示意图^[24]; (b-i) 自支撑金属有机骨架 (MOF) 纤维电池; (b-ii) 无黏结电极的优势^[25]; (c) 自组装材料纤维电池^[26]; (d-i) 液态金属基纤维电池结构示意图; (d-ii) 液态金属电池电流调控^[27]; (e) 超大变形的液态金属基纤维电池结构示意图^[28]; (f) 钒酸铵基纤维电池结构示意图^[29]

Fig. 5 New material-based fiber-sharped battery: (a) Schematic illustration of twisted Zn/Ag₂O battery^[24]; (b-i) Self-standing metal-organic frameworks (MOF) fiber-sharped battery; (b-ii) Advantages of unbonded electrodes^[25]; (c) Self-assembled cobalt material fiber-sharped battery^[26]; (d-i) Schematic illustration of liquid metal-based fiber-sharped battery structure; (d-ii) Liquid metal battery current regulation^[27]; (e) Structure schematic illustration of oversized deformed liquid metal-based fiber-sharped battery^[28]; (f) Schematic illustration of ammonium vanadate-based fiber-sharped battery^[29]

Li 等^[29] 使用碳纤维 (CF) 作为纤维状电池的基底材料, 制备了一种柔性氨离子全电池, 如图 5(f) 所示, 以水热生长的海胆状 NH₄V₄O₁₀ 为正极 (CF@NH₄V₄O₁₀), 以电化学聚合聚苯胺纳米棒为负极 (CF@PANI), 构筑无机铵离子纤维电池。NH₄V₄O₁₀ 由于其层状结构具有较大的晶格间距, 是理想的离子嵌入/脱出载体。故纤维电池具有优异的性能, 在 0.1 A/g 时比电容达到 167 mA·h/g, 1 000 次充放电循环后性能保留率为 73.3%。此外, 该纤维状铵离子全电池在不同的变形状态下表现出良好的柔韧性和良好的电化学性能, 证实了非金属离子电池完全可以应用于柔性可穿戴领域。

上文综述了不同类型纤维状电池的研究现状, 系统总结了纤维状锂离子电池、锌离子电池及一些新型材料基电池最新研究成果, 基于不同载流体制备的纤维电池电化学性能如表 1 所示, 通过分析各类纤维电池的技术与应用现状, 总结如下: (1) 高导电性的电极材料与活性物质界面电阻小, 有利于电子的快速转移, 电池性能优异; (2) 基底材料适应活性物质体积变化的能力和柔性决定了纤维电池耐久性和稳定性; (3) 现阶段纤维电池具备功能化设计和规模化生产的前景, 但其电池容量、能量密度和使用寿命有待提高, 未来技术突破的关键在于材料的优化设计和制备效率的提高;

表 1 不同类型纤维电池性能评价
Table 1 Summary of fiber-shaped batteries discussed in this review

Fiber devices	Cathode/Anode	Specific capacity	Energy density	Capacity retention/Cycles/ Current density	Ref.
LIBs	Al/Ni-Sn@Cu	–	–	–	[7]
	RGO@S@SSF/Li wire	762.5 mA·h/g (0.1 A/s)	–	50.3%/100/0.1 A/s	[8]
	N-CNTs@Ti/CO ₂	9 292.3 mA·h/g (250 mA/g)	–	100%/45/250 mA/g	[10]
	Si@CNT/CNT	1 250 mA·h/g (0.1 mA)	512 W·h/kg	80%/100/0.1 mA	[9]
	CNT-LMO/CNT-Si@CNT	0.22 mA·h/cm (0.4 A/s)	0.75 mW·h/cm	94%/100/1 A/s	[11]
	RuO ₂ @N-CNTs/O ₂	1 981 mA·h/g (320 mA/g)	–	–	[12]
	Graphite-CNT/Graphite-CNT	353 mA·h/g (0.5 A/s)	144 mW·h/cm ³	99.8%/500/1 A/s	[13]
ZIBs	MnO ₂ @PPy@SS/Zn@SS	174.2 mA·h/g (0.5 A/s)	–	60%/1 000/2 A/s	[14]
	Ni-NiO/Zn	237.8 μ A·h/cm ³ (3.7 A/g)	6.6 μ W·h/cm ²	96.6%/10 000/3.7 A/g	[15]
	Zn@SF/G@P@SF	32.5 mA·h/cm ³ (10 mA/cm ³)	36 mW·h/cm ³	76.5%/1 000/10 mA	[16]
	MnO ₂ @rGO/Zn	230 mA·h/g (0.4 A/s)	–	80%/200/0.4 A/s	[17]
	PANI@Cellulose/Zn@Cellulose	189.1 mA·h/g (2 A/g)	61.1 W·h/kg	91.9%/1 000/5 A/g	[18]
	SCNF@Ni@NiCo/SCNF@Zn	19.15 μ A·h/cm (0.1 mA/cm)	249.2 W·h/kg	50%/500/ 9.2 A/g	[19]
	MnO ₂ -CNT/Zn-CNT@spandex	0.029 mA·h/cm (0.05 mA/cm)	–	–	[20]
	Zn@CNF/PANI@CNF	145 mA·h/g (0.2 A/g)	58.8 W·h/kg	75.1%/1 000/0.2 A/g	[21]
	Zn-CoNiO ₂ @Ni(OH) ₂ /TiN@Bi ₂ O ₃	314.96 mW·h/cm ³ (3 mA/cm ²)	20.04 W/cm ³	88.6%/5 000/ 3 mA/cm ²	[22]
	Zn/MnO ₂ @A/s	166 mA·h/g (70 mA/g)	0.2 mW·h/cm	Not rechargeable	[23]
MOFs	CNTF-NCA-Ag ₂ O/Zn	1.03 mA·h/cm ² (0.5 mA/cm ²)	14.4 mW·h/cm ²	79.5%/200/0.5 mA	[24]
	Ni-MOF-74@CNTF/Zn	108 mW·h/cm ³ (0.5 A/cm ³)	186.28 mW·h/cm ³	87.66%/1 000/2 A/cm ³	[25]
	Co ₃ O ₄ NSs@CNTF/Zn@CNTF	158.70 mA·h/g (1 A/g)	–	97.27%/10 000/1 A/g	[26]
Liquid metal	EGILM/O ₂	214.8 mA·h/g (0.5 mA/cm ²)	303.2 mW·h/g	–	[27]
	PANI/Ga ₆₈ In ₂₂ Sn ₁₀	223.9 mA·h/g (0.2 A/g)	4 300 mW/g	80.3%/500/ 0.2 A/g	[28]
NH ₄ ⁺	CF@NH ₄ V ₄ O ₁₀ /CF@PANI	167 mA·h/g (0.1 A/g)	–	73.3%/1 000/0.1 A/g	[29]

(4) 现阶段纤维电池应用于手表、温度计等刚性、小型器件的供能，缺乏与智能可穿戴的柔性设备相匹配的系统。未来，纤维电池的应用必然结合柔性器件，形成供能-功能的完整体系。此外，纤维电池在可集成、可扩展的能源模块具有广阔的应用前景。

4 纤维状电池生产工艺

纤维状电池不仅要考虑满足后道纺织加工工艺对纤维力学性能的要求，还要关注诸如电解液泄漏、活性物质脱落等一系列挑战。因此，大多数的实验室研究只聚焦厘米尺度的纤维状电池的性能上，当达到规模化生产初试时(千米级别)，常规制备方法比如电化学沉积^[16]、化学气相沉积^[30]、原位封装^[31]、磁控溅射^[32]等将会面临昂贵的成本，制造难度也将大大增加。因此，开发低成本、高效的纤维电池制备工艺具有重要意义。

4.1 3D 打印工艺

3D 打印作为一种先进的增材制造技术，近年

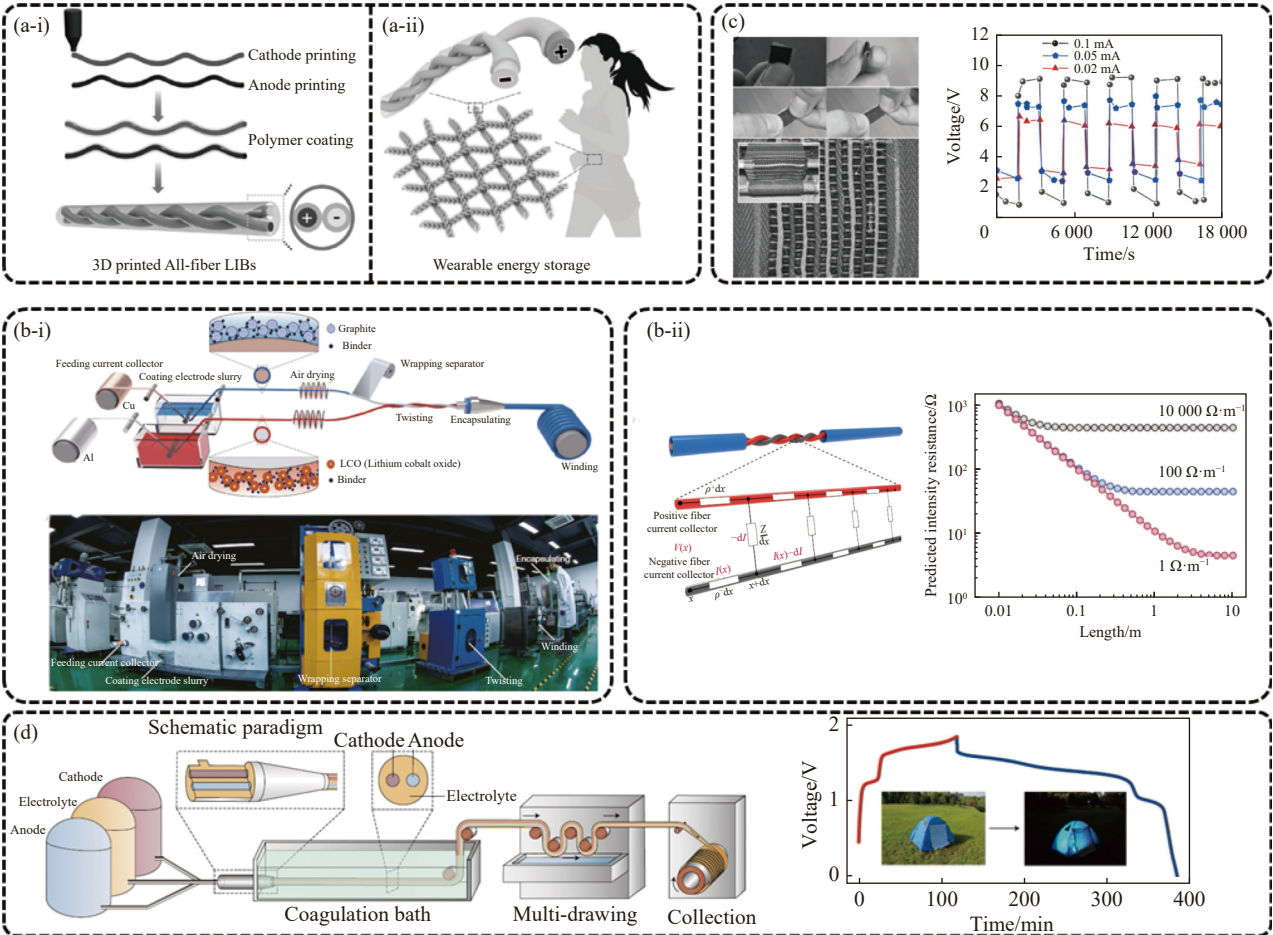
来因其制造效率高、可扩展性强、成本低和复杂程度高而备受关注。Wang 等^[33]使用基于挤压的直写 3D 打印方法设计和制造全光纤准固态锂离子电池，如图 6(a-i) 所示，将磷酸铁锂 (LFP) 和钛酸锂 (LTO) 电极材料加入到含有 CNT 导电添加剂的 PVDF 溶液中，分别制成正极和负极油墨，然后浸泡在固态电解质和电极隔离层溶液中，外加热收缩管作为保护。采用 3D 打印技术制备的该种纤维状电池由于其优越的机械灵活性，可以集成到现有的纺织品或直接编织到织物上，如图 6(a-ii) 所示，该方法的优势在于制备过程高效且具有扩展性，通过即时的参数设置即可定制不同规格的柔性储能器件。

4.2 上浆涂覆工艺

纤维状电池产业化存在的主要问题是长度方向上导电网络的稳定性，随着纤维电池长度的增加，电极的电导率、电解质与电极之间的界面电阻及离子电导率降低，内阻增加，尤其是纤维轴

向上，导电物质的负载均匀度、牢度严重影响纤维的电子传递网络，在拉伸形变下，导电层受力破坏，电子迁移路径受阻，电学及电化性能下降。He 等^[34]针对纤维电池规模化生产面临的内阻问题进行研究，通过改进传统的上浆工艺，实现了纤维状电池的规模化连续生产，如图 6(b-i)所示，铜和铝的基底在石墨和钴酸锂 (LCO) 浆料中浸压负载活性物质后，经过空气干燥、隔膜分离和组装等流程制备超长的纤维状电池，其能量

密度为 85.69 mA·h/kg(含封装质量)，500 次充放电循环后容量保持率高达 90.5%，100 000 次弯曲变形后容量依旧超过初始容量的 80%。此外，该研究对纤维电池的内阻与纤维长度关系进行了详细的探索，结果表明电池内阻与电池长度并非线性增长，而是满足双曲余切函数，如图 6(b-ii)所示，该结果被理论模型所证实，且同样适用于其他纤维状电池，说明工业化生产纤维状电池完全是可行的。



LIBs—Lithium-ion batteries; $V(x)$ —Voltage between the fiber electrodes; ρ^+dx —Resistances of positive for each unit length of dx ; ρ^-dx —Resistances of negative for each unit length of dx ; I —Current; Z —Polarization resistance

图 6 纤维电池生产工艺: (a-i) 3D 打印纤维电池; (a-ii) 纤维电池与纺织品融合示意图^[33]; (b-i) 上浆涂覆工艺生产纤维电池; (b-ii) 纤维电池内阻与长度理论模型^[34]; (c) 拉伸挤出纤维状电池示意图及电化学性能^[35]; (d) 溶液挤压工艺制备纤维电池示意图^[36]

Fig. 6 Fiber-shaped battery production process: (a-i) 3D printed fiber-shaped battery; (a-ii) Schematic illustration of fiber-shaped battery fusion with textile^[33]; (b-i) Fiber-shaped battery production by sizing and coating process; (b-ii) Theoretical model of fiber-shaped battery internal resistance and length^[34]; (c) Schematic illustration and electrochemical properties of stretch extruded fiber-shaped battery^[35]; (d) Schematic illustration of fiber-shaped battery solution extrusion process^[36]

4.3 熔融和溶液纺丝工艺

纤维电池的规模化生产方法借鉴了纱线上浆，将导电材料、活性材料和电解液一层一层地涂覆

在弯曲的纤维衬底上。然而，在纤维基板上的涂层速度通常较低，生产速率小于 0.5 m/min，同时在工业生产中，高速涂覆难以形成薄而均匀的活

性层,对纤维内部也易产生损伤。

早期, Liu 等^[35]采用热塑性固体电解质聚环氧乙烷(PEO)与无应变 LiFePO_4 负极、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极组成柔性电池,而 PEO 作为离子载体的同时,承担着高活性负极和正极之间电子分离器和电极黏合剂的角色。除此之外,基于 PEO 的弹性优点,可以实现纤维电池的产业化制备,即将电池挤出或拉伸形成纤维或细条纹状的结构,如图 6(c) 所示。该方法是对规模化生产纤维状电池的初步探索,具有启发意义。Liao 等^[36]借鉴生产化纤的溶体、溶液纺丝技术,采用溶液挤压一步生产纤维状全电池,如图 6(d) 所示,三个通道单元喷丝口分别挤出正极、负极和电解质,汇聚到锥形喷头中,经过凝固浴后成型。挤压出的纤维电池随后被拉出、干燥并收集在卷绕轴上。由于这种溶液挤压方式不需要严格的生产条件(例如真空环境和高温),适用于大批量、高速率生产,可用于制造多种纤维电池。该制备工艺可以实现每个喷丝器单元制备 1 500 km 长的纤维电池,将其机织加工可以生产一个 10 cm² 的智能帐篷,能够在野外为电子设备供电。

5 总结与展望

本文综述了柔性纤维状电池的最新进展,详细的介绍了锂离子、锌离子电池和一些新型柔性电池的相关研究,从基底材料选择的角度展现出柔性电池向功能化、可扩展和智能可穿戴的发展趋势,并通过介绍一些具有规模化制备纤维电池的研究突出其广阔的商业应用前景。尽管近年来发展迅速,但纤维电池的发展仍面临若干挑战,解决以下几个方面所涉及的技术问题,对于未来将学术研究成果转化为实际应用至关重要。

(1) 纤维电池的容量: 现阶段纤维电池应用的最主要痛点问题在于纤维电池容量较低,尽管研究人员尝试多种办法提升纤维电池的能量密度及比容量,但与材料的理论容量相比仍然存在较大差距。此外,纤维电池无论是体积尺度、活性物质负载均较小,因此虽有部分研究制备的纤维电池比容量尚可,但实际有效利用的总能量依旧较低。如何等比例的提高纤维电池的总输出能量依旧需要进一步解决。

(2) 纤维电池的柔性: 纤维电池的柔韧性和柔软度在很大程度上取决于器件直径。然而,电极、电解液、隔膜和封装元件的叠加不可避免地增加

了电池的整体体积和厚度。此外,不同的组装方式也很大程度的影响纤维电池的柔性,例如同轴结构能提供较大的正极、负极反应界面,但多层级结构必然会牺牲器件整体的柔性。纤维电池同天然/合成纱线相比,其柔性仍有较大的差距,在织造成储能织物后无法达到舒适的穿着体验。现阶段,纤维电池的柔性在大多数文献中仍然是一个模糊的概念,虽然对于纺织品有弯曲、剪切、悬垂性等指标可以评价柔性,但纤维电池包含外层封装体系,其结构也具有多元化,迫切需要建立柔性标准,以指导纤维电池柔性的评估。

(3) 纤维电池的安全性: 在实际可穿戴应用中,纤维电池与人体的直接接触是不可避免的,因此保证电池的安全性是至关重要的。大多数电池采用的都是有机体系的电解质,在电池充放电过程中,需要确保电解液体系的稳定性和密封性。尽管采用凝胶聚合物或固体电解质的使用在很大程度上可以防止液体电解质存在的渗漏问题,但有些凝胶电解质在炎热、潮湿的极端环境中不稳定。为了使纤维电池获得有效的保护,必须采用高度可靠的封装,热缩管作为常规的封装材料会显著增加纤维电池的尺寸,影响穿戴体验。因此,研发安全、柔性的电池封装材料是提高纤维电池实际应用的关键。

(4) 规模化制备: 纤维电池的规模化制造是其商业化的关键。目前,大多数纤维电池都是在实验室手工组装的,而将微型储能设备以低成本的方式进行产业化生产是一项复杂的工作,包括在一维基底上喷涂活性物质材料、负极和正极的配对组装、器件封装等。虽然现有研究通过上浆涂覆和溶液纺丝工艺实现纤维电池快速、连续化生产,但产品的能量密度及制造成本依旧需要进一步提升。

参考文献:

[1] MIN X, SUN B, CHEN S, et al. A textile-based SnO_2 ultra-flexible electrode for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 597-606.

[2] LIANG S, YAN W, WU X, et al. Gel polymer electrolytes for lithium ion batteries: Fabrication, characterization and performance[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 318: 2-18.

[3] CHO Y G, HWANG C, CHEONG D S, et al. Gel/solid polymer electrolytes characterized by in situ gelation or polymerization for electrochemical energy systems[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(20): 1804909.

- [4] CHOI Y S, PHARR M, OH K H, et al. A simple technique for measuring the fracture energy of lithiated thin-film silicon electrodes at various lithium concentrations[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 294: 159-166.
- [5] NOSSOL E, SOUZA V H R, ZARBIN A J G. Carbon nanotube/Prussian blue thin films as cathodes for flexible, transparent and ITO-free potassium secondary battery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 478: 107-116.
- [6] YU C, LI X, MA T, et al. Silicon thin films as anodes for high-performance lithium-ion batteries with effective stress relaxation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(1): 68-73.
- [7] KWON Y H, WOO S W, JUNG H R, et al. Cable-type flexible lithium ion battery based on hollow multi-helix electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(38): 5192-5197.
- [8] LIU R, LIU Y, CHEN J, et al. Flexible wire-shaped lithium-sulfur batteries with fibrous cathodes assembled via capillary action[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 325-333.
- [9] ZHANG Y, JIAO Y, LU L, et al. An ultraflexible silicon-oxygen battery fiber with high energy density[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(44): 13741-13746.
- [10] LI Y, ZHOU J, ZHANG T, et al. Highly surface-wrinkled and N-doped CNTs anchored on metal wire: A Novel fiber-shaped cathode toward high-performance flexible Li-CO₂ batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(12): 1808117.
- [11] WENG W, SUN Q, ZHANG Y, et al. Winding aligned carbon nanotube composite yarns into coaxial fiber full batteries with high performances[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3432-3438.
- [12] LIN X, KANG Q, ZHANG Z, et al. Industrially weavable metal/cotton yarn air electrodes for highly flexible and stable wire-shaped Li-O₂ batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(7): 3638-3644.
- [13] SONG H, JEON S Y, JEONG Y. Fabrication of a coaxial high performance fiber lithium-ion battery supported by a cotton yarn electrolyte reservoir[J]. *Carbon*, 2019, 147: 441-450.
- [14] WANG Z, RUAN Z, LIU Z, et al. A flexible rechargeable zinc-ion wire-shaped battery with shape memory function[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8549-8557.
- [15] ZENG Y, MENG Y, LAI Z, et al. An ultrastable and high-performance flexible fiber-shaped Ni-Zn battery based on a Ni-NiO heterostructured nanosheet cathode[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(44): 1702698.
- [16] LI M, LI Z, YE X, et al. Tendril-inspired 900% ultrastretching fiber-based Zn-ion batteries for wearable energy textiles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(14): 17110-17117.
- [17] SUBJAEARNDEE N, HE N, CHENG H, et al. Gamma(γ)-MnO₂/rGO fibered cathode fabrication from wet spinning and dip coating techniques for cable-shaped Zn-ion batteries[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2022, 4(3): 1-18.
- [18] YI H, MA Y, ZHANG S, et al. Robust aqueous Zn-ion fiber battery based on high-strength cellulose yarns[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(23): 18894-18900.
- [19] WU M, XIA Z, MAO Z, et al. Stretchable Ni-Zn fabric battery based on sewable core-shell SCNF@Ni@NiCo LDHs thread cathode for wearable smart garment[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(17): 10537-10554.
- [20] LEE J M, CHUN S, SON W, et al. DNA-inspired, highly packed supercoil battery for ultra-high stretchability and capacity[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 106034.
- [21] CONG Z, GUO W, ZHANG P, et al. Wearable antifreezing fiber-shaped Zn/PANI batteries with suppressed Zn dendrites and operation in sweat electrolytes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(15): 17608-17617.
- [22] LI Q, JING S, YONG Z, et al. Towards ultrahigh-energy-density flexible aqueous rechargeable Ni//Bi batteries: Free-standing hierarchical nanowire arrays core-shell heterostructures system[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 42: 815-825.
- [23] YU X, FU Y, CAI X, et al. Flexible fiber-type zinc-carbon battery based on carbon fiber electrodes[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(6): 1242-1248.
- [24] LI C, ZHANG Q, SONG F, et al. An ultra-high endurance and high-performance quasi-solid-state fiber-shaped Zn-Ag₂O battery to harvest wind energy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(5): 2034-2040.
- [25] MAN P, HE B, ZHANG Q, et al. A one-dimensional channel self-standing MOF cathode for ultrahigh-energy-density flexible Ni-Zn batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(48): 27217-27224.
- [26] LU Y, ZHANG H, LIU H, et al. Electrolyte dynamics engineering for flexible fiber-shaped aqueous zinc-ion battery with ultralong stability[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(22): 9651-9660.
- [27] LIU G, KIM J Y, WANG M, et al. Soft, highly elastic, and discharge-current-controllable eutectic gallium-indium liquid metal-air battery operated at room temperature[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(16): 1703652.
- [28] FU H, LIU G, XIONG L, et al. A shape-variable, low-temperature liquid metal-conductive polymer aqueous secondary battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(50): 2107062.
- [29] LI H, YANG J, CHENG J, et al. Flexible aqueous ammonium-ion full cell with high rate capability and long cycle life[J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104369.
- [30] XU Y, ZHAO Y, REN J, et al. An all-solid-state fiber-shaped

- aluminum-air battery with flexibility, stretchability, and high electrochemical performance[J]. [Angewandte Chemie International Edition](#), 2016, 55(28): 7979-7982.
- [31] WANG H, ZHANG S, DENG C. In situ encapsulating metal oxides into core-shell hierarchical hybrid fibers for flexible zinc-ion batteries toward high durability and ultrafast capability for wearable applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(39): 35796-35808.
- [32] ZHAI S, WANG N, TAN X, et al. Interface-engineered dendrite-free anode and ultraconductive cathode for durable and high-rate fiber Zn dual-ion microbattery[J]. [Advanced Functional Materials](#), 2021, 31(13): 2008894.
- [33] WANG Y, CHEN C, XIE H, et al. 3D-printed all-fiber Li-ion battery toward wearable energy storage[J]. [Advanced Functional Materials](#), 2017, 27(43): 1703140.
- [34] HE J, LU C, JIANG H, et al. Scalable production of high-performing woven lithium-ion fibre batteries[J]. *Nature*, 2021, 597(7874): 57-63.
- [35] LIU Y, GORGUTSA S, SANTATO C, et al. Flexible, solid electrolyte-based lithium battery composed of LiFePO_4 cathode and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for applications in smart textiles[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(4): A349-A356.
- [36] LIAO M, WANG C, HONG Y, et al. Industrial scale production of fibre batteries by a solution-extrusion method[J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, 17 (4): 1-6.