

第七章 纳米材料在超级电容器和锂空气电池中的应用

7.1 超级电容器的分类与应用

超级电容器（有时称为 SC）是能够快速存储和供应高功率电力以及大量循环（高达数百万次循环）而不会显示性能衰减的电化学装置。超级电容器是介于电容器和电池之间的储能器件，它既具有电容器可以快速充放电的特点，又具有电池的储能特性。

表 7-1 各器件的性能参数

参数	超级电容器	电容器	电池
能量存储	瓦-秒能量	瓦-秒能量	瓦-小时能量
充电方法	端子之间的电压 (即用电池)	端子之间的电压 (即用电池)	电流和电压
所提供的功率	快速放电，线性或指数 电压衰减	快速放电，线性或指 数电压衰减	在很长一段时间内 保持恒定电压
充电/放电时间	毫秒至秒	皮秒至毫秒	1 至 10 小时
外形尺寸	小	小到大	大
重量	1 至 2g	1g 至 10kg	1g 至 >10kg
能量密度	1 至 5Wh/kg	0.01 至 0.05Wh/kg	8 至 800Wh/kg
功率密度	高， >4000W/kg	高， >5000W/kg	低， 100 至 3000W/kg
工作电压	每节 2.3V 至 2.75V	6V 至 800V	每节 1.2V 至 4.2V
寿命	>100k 个周期	>100k 个周期	150 至 1500 个周期
工作温度	-40 至 +85°C	-20 至 +100°C	-20 至 +85°C

最简单的超级电容器主要由两个电极和插入其中的电解质组成。电荷布置在电极/电解质界面中，并且没有化学氧化还原过程。由于累积的物理过程是有限的，所以材料必须具有高表面积以累积许多电荷。

超级电容器是双层电容器，具有非常高的容量但具有低电压限制，具体结果如图 7-1 所示。与电容器相比，超级电容器具有更大的面积，用于存储更多电荷，电容达到法拉（F）范围，并且它们比电解电容器存储更多能量。它们具有低漏电流，适用于可在 1.8V - 2.5V 范围内工作的许多应用。超级电容器的寿命为 10 - 20 年，但在大约 8 - 10 年后，容量可以从 100% 降低到 80%。

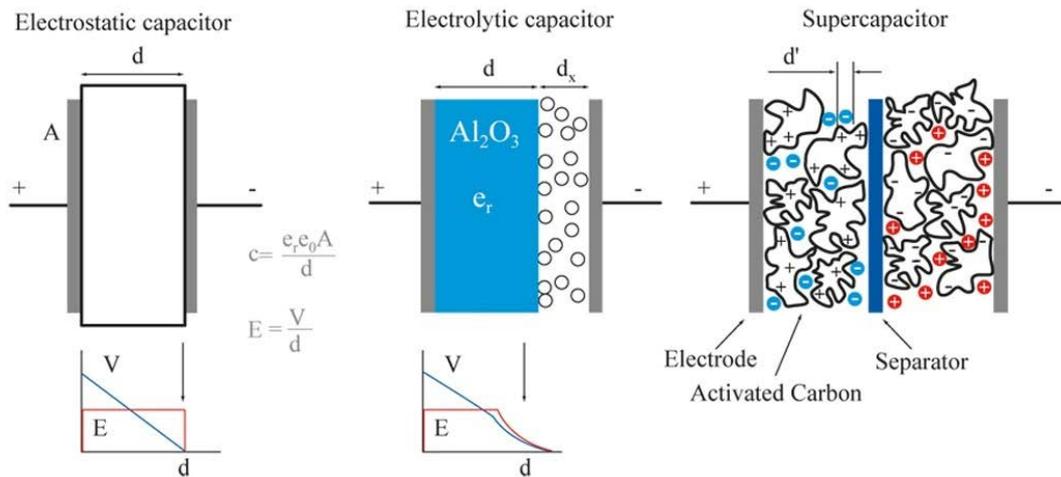


图 7-1 超级电容器结构示意图

由于具有低等效串联电阻（ESR），超级电容器可提供高负载电流和快速充电。微型超级电容器是类似 MEMS 的器件，可以承受反复弯曲，因此适用于灵活的应用。这是可穿戴设备和物联网应用的理想选择。正在开发柔性固态微超级电容器玻璃，硅和纸基板。

当向超级电容器施加电压时，在表面上产生两个单独的电荷层，其间隔距离小于传统电容器的间隔距离。这就是超级电容器通常被称为双层电容器或 EDLC 的原因。

相比于传统的电池，超级电容器的特点体现在：

- (1)功率密度高。可达 $10^2 \sim 10^4$ kW/kg，远高于蓄电池的功率密度水平。
- (2)循环寿命长。在几秒钟的高速深度充放电循环 50 万次至 100 万次后，超级电容器的特性变化很小，容量和内阻仅降低 10%~20%。

(3)工作温限宽。由于在低温状态下超级电容器中离子的吸附和脱附速度变化不大，因此其容量变化远小于蓄电池。商业化超级电容器的工作温度范围可达 $-40^\circ\text{C} \sim +80^\circ\text{C}$ 。

(4)免维护。超级电容器充放电效率高，对过充电和过放电有一定的承受能力，可稳定地反复充放电，在理论上是不需要进行维护的。

(5)绿色环保。超级电容器在生产过程中不使用重金属和其他有害的化学物质，且自身寿命较长，因而是一种新型的绿色环保电源。

对于具有能量供应机制的物联网（IoT）应用，将这种强大的能量存储设备结合到芯片中的能力是必不可少的要求。超级电容器和微电池是可以满足这些需

求的两种工具。

对于超级电容器来说，依据不同的内容可有不同的分类方法。

1.根据不同的储能机理，可将超级电容器分为双电层电容器和法拉第赝电容器两大类。其中，双电层电容器主要是通过纯静电电荷在电极表面进行吸附来产生存储能量。法拉第赝电容器主要是通过法拉第赝电容活性电极材料（如过渡金属氧化物和高分子聚合物）表面及表面附近发生可逆的氧化还原反应产生法拉第赝电容，从而实现对能量的存储与转换。

2.根据电解液种类可分为水系超级电容器和有机系超级电容器两大类。

3.根据活性材料的类型是否相同，可分为对称超级电容器和非对称超级电容器。

4.根据电解液的状态形式，又可将超级电容器分为固体电解质超级电容器和液体电解质超级电容器两大类

接下来，本书将围绕超级电容器的电极材料的种类与合成方法、超级电容器电极材料的发展趋势、锂空气电池正极常见的催化剂的基本特征、纳米材料催化剂晶面的影响和纳米材料催化剂尺寸的影响这五个方面进行详细的介绍。

7.2 超级电容器的电极材料的种类与合成方法

超级电容器能量的储存是通过采用高比表面积多孔电极以及将能量储存在扩散双层之间来实现的，充电时产生的电容包括：在电极/电解液界面通过电子和离子或偶极子的定向排列所产生的双电层电容(double-layer capacitance);在电极表面或体相中的二维或准二维空间，电活性物质发生欠电位沉积，高可逆的化学吸附、脱附或氧化还原反应产生与电极充电电位有关的法拉第赝电容(pseudocapacitance)。超级电容器的性能与电极材料、电解液及其使用的隔膜有关，而电极材料是最主要的因素，因为它是超级电容器的重要依托，电极材料性能的好坏直接影响到电容器性能的好坏。目前用作超级电容器电极的材料主要有三类：碳材料、金属氧化物材料和导电聚合物材料。

7.2.1 碳材料

碳是最早被用来制造超级电容器的电极材料。从 1954 年 Beck 发表的相关

专利以来，至今已经有半个世纪的发展历史了。碳电极电容器主要是利用储存在电极/电解液界面的双电层能量，其比表面积是决定电容器容量的重要因素。理论上讲，比表面积越大，容量也越大，但实际上通常只会提高质量比容量，更重要的体积比容量会降低，而且导电性下降。研究发现，高比表面的碳材料虽然具有较大的比表面积，但实际利用率并不高，因为多孔碳材料中孔径大小不一样，分为微孔($<2\text{nm}$)、中孔($2\sim 50\text{nm}$)、大孔($>50\text{nm}$)，而只有大于 2nm (水系)或 5nm (非水系)的孔才对形成双电层有利，所以在提高比表面积的同时要调控孔径分布。除此之外，碳材料的表面性能(官能团)、导电率、表观密度等对电容器性能也有影响。现在已有许多不同类型的碳材料被证明可用于制作超级电容器的极化电极，如活性炭、活性炭纤维、碳气溶胶、碳纳米管以及某些有机物的裂解碳化产物等。经过多年的发展，碳电极材料的制备工艺越来越成熟。用于超级电容器的碳材料一般通过双电层电容原理实现电荷的储存。碳电极材料具有资源丰富、价格低廉、制备简便、比表面积大、循环寿命长、比电容高、导电性好、孔径可控、工作温度范围宽等优点。超级电容器理想的碳电极材料一般应具有以下几个特点：合理的孔结构及孔径分布，合适的表面性质，良好的电解液浸润性、导电性等。多孔碳、碳纳米管、石墨烯、碳纤维等碳材料均可作为超级电容器的电极材料。

7.2.1.1 多孔碳

多孔碳作为超级电容器的电极材料，一般是通过在电解质、电极和界面上形成双电层，经过吸附、脱附作用在电极材料上存储电荷。多孔碳材料孔隙结构高度发达，按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类，多孔碳按孔尺寸大小可分为三类：微孔(孔径 $<2\text{nm}$)、介孔(孔径介于 $2\sim 50\text{nm}$)、大孔(孔径 $>50\text{nm}$)。作为电极材料，多孔碳中不同的孔结构起着不同的作用，微孔用于提供电解液离子的接触面积和储存的活性位点，丰富的微孔结构能够保证超级电容器具有较高的能量密度；中孔为离子的快速传输提供通道，大孔作为离子的缓存区，中孔和大孔结构可以保证超级电容器能够进行快速的充放电，使超级电容器具有较高的功率密度。

针对不同尺寸的电解液离子，碳电极材料的最佳孔径也不同，如果碳材料的孔径过小，将导致电解液离子无法进入，当碳材料的孔径与电解液离子直径相匹

配时，电极材料才可能提供更大的电容。一般，水系电解液的最优孔径在 2.0 nm 以上，有机电解液的最优孔径在 5.0 nm 以上。典型的多孔碳电极材料主要有活性炭、模板碳等。

7.2.1.2 活性炭

活性炭具有生产成本低、性质稳定、孔隙结构发达、比表面积大、绿色环保等优势，这使它成为一种有广阔发展前景的超级电容器电极材料。活性炭主要是以果壳、秸秆、木材、煤、沥青、石油焦、树脂等有机原料为前驱体，经过碳化和活化等特殊处理得到的产物。活性炭的原料可归为三类：生物质、矿物质及高分子聚合物。

活性炭的制备主要采用物理活化法或化学活化法。物理活化法主要采用二氧化碳、水蒸气、臭氧等非氧化性气体为活化剂，化学活化法主要通过氢氧化钾、氢氧化钠、磷酸、氯化锌等化学试剂为活化剂。化学活化有炭化活化一步法和先炭化后活化两种方式。物理活化法工艺简单，无污染，但活性炭的比表面积和产率不高，物理活化法制备的活性炭孔径分布广，微孔发达。化学活化法制备的活性炭具有较高的产率和发达的孔隙结构。活化剂及活化条件对活性炭的电化学性质有较大影响，通过控制碳化温度、活化温度、活化剂用量可以调控碳材料的孔隙结构。以壳聚糖为碳源，先用交联密度法合成降解壳聚糖水凝胶，再用 KOH 活化，通过控制活化条件，获得了比电容 506 F/g 的活性炭。

此外，也有将物理活化和化学活化结合起来的物理-化学联合活化法。还有通过微波传递能量，实现原料加热活化的微波活化法。为了获得更好的电化学性能，一些研究者对活性炭进行了改性研究，以获得更好的电化学电容性能，比如：在 KOH 化学活化的过程中，添加过渡金属盐氯化亚铁可以实现低温催化活化，获得高度石墨化的活性炭，此活性炭在 1 A/g 的电流密度下，比容量可达 222 F/g，展现了良好的电化学性能^[6]。又如：以 ZnCl₂ 为化学活化剂，通过酸或碱溶液对生物质原材料进行化学预处理、水热碳化、CO₂ 活化等改性措施，获得了部分石墨化的活性炭，在电流密度为 0.5 A/g 时，此活性炭的比电容可达 266.1 F/g，在双电极系统中，经过 5000 次充放电循环后，该活性炭仍表现出较好的循环稳定性，它的比电容保持率为 93.76%^[7]。

7.2.1.3 模板碳

模板碳可以通过模板法制备。模板法根据模板不同可以分为硬模板法和软模板法。硬模板法是以具有多孔结构的硬质材料为模板，将碳前驱体填充至模板内，经炭化后去除模板获得多孔碳结构。软模板法是利用表面活性剂为软模板剂，通过改变模板剂和碳前驱体的反应比例及温度等工艺条件制备多孔碳材料。模板法制备多孔碳材料，可以对孔结构、孔径分布和有序程度进行有效调节。设计和优化多孔碳的孔结构，可以提高电极材料对能量的储存。梁等人以 KIT-6 为模板，聚乙烯吡咯烷酮为碳源，硝酸铁为催化剂，成功制备了具有优异比电容性能(229 F/g) 的有序双中孔结构的介孔碳电极材料，该材料展现了优异的循环稳定性(5000 次循环后达 92.3%)。耿等人以煤沥青为碳源，热解产生的氧化镁为模板剂，KOH 为活化剂，制备出了兼具微孔、中孔及大孔的多级孔碳电极材料，其比电容在电流密度为 1 A/g 时可达 290 F/g，5000 次循环后其稳定性可达 84%。

7.2.1.4 石墨烯

2004 年，石墨烯首次出现，2008 年 Ruoff 等首次发表了石墨烯作为超级电容器电极材料的文章。石墨烯具有优异的电导率、热导率及较高的理论比表面积(2630 m²/g) 和良好的化学稳定性，它符合超级电容器对电极材料的要求，是一种理想的双电层电容器电极材料。然而，石墨烯的比表面积和比容量值都远远小于其理论值。如何优化制备方法，充分有效地利用石墨烯的高比表面积，提高石墨烯材料的本征电化学性能，具有重要的意义。

目前，石墨烯的制备已经比较成熟，主要有机械剥离法、化学气相沉积法、化学氧化还原法、外延生长法等。机械剥离法可以制备高质量的石墨烯，此种方法制备过程很多因素不可控，所以该方法只适用于实验室中石墨烯的制备。化学气相沉积法制备石墨烯方法稳定，可控性较强，能够制备面积大、质量高的石墨烯，但化学气相沉积法的制备成本高、产量低。化学氧化还原法制备石墨烯成本低、产量高，是制备石墨烯最为完善的一种方法，也是工业中经常使用的一种方法，但此种方法制备的石墨烯层数无法控制，制备过程会产生环境污染。外延生长法可以制备平整、尺寸较大、品质较高的石墨烯，但外延生长法制备石墨烯所

需条件苛刻，实验成本高，能耗高。吴等人采用化学氧化还原法制备了海绵状的石墨烯电极材料，该材料的比电容为 200 F/g，能量密度为 20 Wh/kg。对石墨烯进行掺杂可以改变石墨烯的电子和化学性质，蒋等人对石墨烯进行氮掺杂并制备出了高含氮量的石墨烯超级电容器电极材料，该材料表现出良好的双电层特性，其比电容为 225.2 F/g。

7.2.1.5 碳纤维

碳纤维是一种纤维状的碳材料，其含碳量在 90% 以上，碳纤维兼具了碳材料的固有性质和纤维材料的柔软性。碳纤维还具有良好的导电性、导热性、自支撑性等优点。目前，聚丙烯腈基碳纤维、粘胶基碳纤维和沥青基碳纤维已经工业化生产。此外，酚醛树脂基、聚乙烯基和纤维素基等碳纤维材料也有报道。碳纤维的研究开始于 1879 年，经过多年的研究，目前，已有很多碳纤维超级电容器电极材料的研究报道。郑等人利用高温氧化的方法直接活化碳纤维布，使得碳纤维布电极材料的容量提升三个数量级。潘等人利用静电纺丝技术制备出了具有自支撑结构的三维连续氮掺杂多孔碳纤维材料，该碳纤维材料应用于超级电容器电极材料时，展现了较好的电化学性质，在 10 000 圈循环后，仍具有 92% 的电容保持率。碳纤维应用于电容器电极材料时也存在一些问题，由于碳材料理论电容量相对较低，作为电极材料时，碳纤维常需通过与其他材料复合或活化、杂原子掺杂等方法改善碳纤维电极材料的电化学性能。郭等人利用静电纺丝法成功制备了木质素基碳纤维，并将其与二氧化锰复合，复合后比电容提升了 95%。

7.2.2 金属氧化物

金属氧化物是一种被广泛研究的热门超级电容器电极材料。金属氧化物用于超级电容器电极材料时，它的电容主要来自于法拉第赝电容。金属氧化物的理论电容值远大于碳材料的双电层电容值，大约是碳材料容量的 10~100 倍。此外，金属氧化物还具有导电性好及合成方法简单的优势，但也存在循环周期短及实际电容比理论比电容低等缺点。

自 1975 年法拉第赝电容器原理发现以后，研究者开始了金属氧化物超级电

容器电极材料的研究。常见的超级电容器金属氧化物电极材料主要有 RuO_2 、 MnO_2 、 NiO 、 Co_3O_4 等。

7.2.2.1 氧化钌

在过渡金属氧化物电极材料的早期研究阶段，以含贵金属元素的 RuO_2 和 IrO_2 为主。氧化钌具有理想的赝电容行为，在已发现的过渡族金属氧化物电极材料中，氧化钌比电容最高(理论比电容 1450 F/g)。 RuO_2 良好的导电性、稳定性及优异的电化学性能使其成为较理想的电极材料，目前尚未发现一种在电化学性能方面可完全替代氧化钌的金属氧化物，但 RuO_2 也存在价格昂贵，有毒，对环境有污染等缺点，这又限制了 RuO_2 的应用范围。

7.2.2.2 二氧化锰

与贵金属氧化物氧化钌相比，二氧化锰价格低廉、资源丰富，且理论比电容较高(可达 1370 F/g)，使它成为最有发展前景的超级电容器电极材料之一。由于二氧化锰的导电性和可逆性较差，它的比电容远达不到理论容量，这也制约了二氧化锰的应用。为了改善二氧化锰的电化学性能，研究人员通过改进二氧化锰的制备方法、与其他材料复合等方式以获得电化学性能更好的材料。李等人采用水热法，通过控制水热条件制备了花状、网状等不同形貌的二氧化锰电极材料，该二氧化锰比电容可达 646.4 F/g ，呈现了较好的电化学性质，再利用制备的二氧化锰为原料，通过电沉积的方法制备了二氧化锰/碳的复合材料，该复合材料的比电容可达 879.0 F/g ，比复合前提高了 36.1% ，表现了更优异的电化学性能。

7.2.2.3 氧化镍

氧化镍比容量相对较高、电化学反应活性优异、环境友好、成本低，它作为赝电容器电极材料显示出相当大的潜力，它主要应用于碱性电解液中。氧化镍作为电极材料也存在电化学工作窗口窄、充放电过程中导电性差、离子扩散速度慢和循环稳定性差的缺点。

碳气凝胶是一种新型轻质纳米多孔无定型碳素材料，其孔隙率高达

80%~90%，比表面积高达 500~1000m²/g，密度变化范围广，结构可调。它的大比表面积和高电导率使其成为超级电容器和可充电电池理想的电极材料。

7.2.3 导电聚合物电极

导电聚合物电极电容器是通过导电聚合物在充放电过程中的氧化还原反应，在聚合物膜上快速产生 n 型或 p 型掺杂从而使其储存很高密度的电荷，产生很大的法拉第电容。研究发现聚吡咯(Polypyrroles, PPY)、聚噻吩(Polythiophenes, PTH)、聚苯胺(Polyaniline, PAN)、聚对苯(Polyparaphenylene, PPP)、聚并苯(Polyacenes, PAS)等可用作超级电容器电极材料。

聚合物超级电容器结构有 3 类：(1) 一个电极是 n 型掺杂，另一个是 p 型掺杂；(2) 两个电极是两种 p 型掺杂；(3) 两个电极是相同的 p 型掺杂。其中 (1) 结构充电时两个电极都被掺杂，电导率高，掺杂时可充分利用电解液中阴离子和阳离子进行 n/p 型掺杂，因而电容器电极电压较高，电荷可完全释放，储能高。

制备超级电容器电极材料的方法主要有沉积法、电纺法以及喷涂、涂敷、3D 打印等。

1. 沉积法主要分为电化学沉积法、化学气相沉积法和物理气相沉积法。

电泳沉积(EPD)是一种胶体过程，通过电场将悬浮颗粒从悬浮介质推动到基底。简单来说，就是在阴极上施加一个低于电解液中镀膜材料离子的平衡电化学电位的电势，使材料在阴极上持续还原，被还原的原子通过吸附、转移等过程形成稳定的晶格，最后成为连续的薄膜。EPD 由 Ruess 于 1808 年发现，实际应用是在 1933 年 Pt 阴极上沉积氧化钨颗粒作为电子管发射极。之后，EPD 从仅限于传统陶瓷的技术，演变成为金属、聚合物、碳化物、氧化物等先进材料加工的重要工具。EPD 可以满足基材的一些极端要求，与其它膜制造技术相比具有可塑性、均匀和可控厚度、表面光滑等优点。

化学气相沉积法(CVD)主要是利用气态反应物质在固体的表面上进行一系列化学反应，最终生成固态沉积物的一种制备方法。从文杨阳等的研究中发现，利用 CVD 法在石英衬底上制备的二维 MoS₂ 纳米薄膜不仅拥有较大的表面积、高的质量，且纯度高、结晶性好，这使得可利用 CVD 法生长体单晶，能够极大改善一些晶体薄膜的质量、尺寸及物理性质，最重要的是该方法制备薄膜厚度可

控，这为柔性超级电容器薄膜电极的制备提供了一条新思路。

物理气相沉积法(PVD)最初用于制备刀具表面的耐磨保护涂层，是固体物理材料通过物理过程转换成气相，然后进行冷却，最后沉积在基质上。该过程中材料与系统中的气体发生反应，使得材料的性能发生改变，即对材料表面进行改性处理。PVD 法较于 CVD 而言，可在低于 600 °C 的条件下制备出高性能硬质薄膜，甚至可制备出二元至多元的元素涂层，和数千层的薄膜，制备条件为真空，不会产生有毒气体，环保无污染。

2. 电纺法主要分为静电纺丝法和湿法纺丝法。

静电纺丝涉及电流体动力学过程，其中聚合物溶液可以通过使用高电位电场分别获得纤维或颗粒而进行纺丝或喷涂，整个过程可以产生从毫米到亚微米范围的液滴。制造纤维膜，可以通过旋转鼓或在目标基底上收集连续生产的纺丝纤维，以获得高度对齐和紧密填充的形态。

但是，静电纺丝过程同时涉及多个相互关联的变量，寻找一组适用于特定聚合物/溶剂体系的工艺条件非常耗时，因此可以改变溶剂中聚合物浓度和施加的电压影响纳米纤维形态。

关于聚合物浓度的影响，主要体现在两方面：(1) 溶液中的聚合物含量。对于高浓度的聚合物，存在更多的链缠结，若带电射流开始稳定，产生纤维状结构，则纤维横截面越厚。对于低浓度的聚合物纠缠网络来说，稳定带电射流不会产生瑞利(轴对称)不稳定性；(2) 与溶剂溶解度和其特性粘度有关。高溶解度形成强聚合物-溶剂相互作用，使得聚合物链膨胀。而溶解性差则会增加聚合物-聚合物的相互作用，促进聚合物链的收缩。

湿法纺丝与静电纺丝不同的是，它具有在生产过程中将生物分子转化为纤维而不需要高电压的潜力，并且不太可能与变性相关。纺织工业在 20 世纪初便被用来开发制造纤维，如人造丝。纤维纺丝技术基于非溶剂诱导的相分离，其中聚合物纺丝溶液通过喷丝头挤出到非溶剂凝固浴中，使液体聚物流变成固体长丝。在湿法纺丝中，凝固浴参数是影响纤维微观结构与性能的因素之一。

3. 喷涂、涂敷、打印等方法

这是近年来基于传统成型技术上衍生而来的新技术，喷涂与涂敷工艺因具有设备简单、工艺容易控制、掺杂方便等特点被广泛应用于钢材表面的防腐涂层、

纳米薄膜的制备以及生物医学等方面，是一种直接制备柔性超级电容器电极的方法，过程中不涉及任何化学反应。

与前两种方法不同的是，3D 打印或添加剂制造是一种通过使用逐层材料堆积方法直接从数字模型制造零件的新颖方法。与之相匹配的 3D 打印机具有能够创建几乎任何几何形状和图案，并提供高度精确保形沉积的能力。且添加剂制造的优点已被应用在发展柔性超级电容器，特别是在机械弯曲条件下，能够实现良好的稳定工作绩效。

7.3 超级电容器电极材料的发展趋势

纤维状超级电容器继承了超级电容器的一系列优势，并具有纤维材料的轻质、柔性、可弯曲性和可编织的特点，能够满足智能可穿戴电子器件的要求，在柔性智能可穿戴领域展示出广泛的应用前景。因此，近年来各种纤维状超级电容器被广泛研究。作为超级电容器的电极材料，要求纤维具有一定的电导率，常见的纤维电极材料主要包括碳纳米管（CNT）纤维、碳纤维、石墨烯纤维及其复合纤维等。CNT 纤维具有较好的柔韧性，较高的电导率和拉伸强度，

然而，成本高、宏观组装过程中 CNT 的团聚导致其具有较低的比表面积和比电容；碳纤维虽然具有较好的导电性和柔韧性，但表面光滑、结构致密、化学惰性，超低的比表面积决定了其超低的比电容；石墨烯纤维具有比 CNT 纤维和碳纤维更低的生产成本、更高的比表面积和电导率，以及可调的孔洞结构，因此在纤维超级电容器领域具有更广泛的应用前景。然而石墨烯片层在宏观组装过程中的团聚导致石墨烯纤维的比表面积远低于石墨烯理论比表面积，导致其具有较低的比表面积和比电容。因此，如何对纤维电极进行结构调控，以提高纤维电容器的比电容和能量密度是其发展的关键所在。

CNT 具有优异的导电性和较高的比表面积（ $1500\text{ m}^2/\text{g}$ ），已广泛应用于超级电容器领域。目前 CNT 纤维普遍采用两种方法制备：湿法纺丝和干法纺丝。干法纺丝制备的 CNT 纤维比湿法纺丝制备具有更高的拉伸强度和电导率。CNT 具有优异的物理机械性能和柔韧性，应用领域较为广泛，主要包括人工肌肉、传感器、锂电池、有机太阳能电池、超级电容器等领域。然而，CNT 纤维中 CNT 的团聚导致纯 CNT 纤维具有较低的比表面积和比电容。为了提升 CNT 纤维的

比电容和能量密度，普遍采用以下几种方式：（1）在 CNT 纺丝的过程中添加高比表面积的碳材料（活性炭或者石墨烯等），以提升 CNT 纤维的比表面积，优化孔径分布；（2）在 CNT 纤维表面原位生长纳米结构的赝电容活性材料，或采用“Biscrolling”方法将纳米结构的赝电容活性材料包覆在纤维内部，制备混杂电容器；（3）采用非对称电极结构配置，制备非对称纤维超级电容器。

7.3.1 CNT 纤维基双电层电容器

SUN 等通过在 CNT 干法纺丝的过程中加入质量分数 0.025% 的氧化石墨烯 (GO)，并经过还原制备 CNT/RGO 复合纤维。该复合纤维的比电容为 31.50 F/g (4.79 mF/cm^2)，远远高于纯 CNT 纤维 (5.83 F/g , 0.90 mF/cm^2)。MENG 等通过单壁 CNT (SWNT) 湿法纺丝过程中采用壳聚糖作为凝固浴，并通过热处理进行炭化，制备的

SWNT@C 纤维超级电容器比电容可达 48.5 F/cm^3 (74.6 F/g)，高出初纺纤维 3.8 倍，并且具有优异的倍率性能。上述纤维电化学性能的提升主要归因于碳质材料的复合显著增加了 CNT 纤维的比表面积，提高了纤维的介孔孔隙率，促进了溶剂化离子的传递扩散和电荷存储。

虽然其他碳质材料的引入可以提高 CNT 纤维的孔隙率，但是会造成纤维力学性能降低，并且活性材料的利用率也较低，导致 CNT 纤维的比电容和能量密度仍然难以达到智能可穿戴的应用要求。因此，相比于碳质活性材料，赝电容活性材料对于提升 CNT 纤维电化学性能具有更大的优势。

7.3.2 碳纳米纤维管基赝电容器

相对于碳质材料，赝电容活性材料具有更高的比电容和能量密度，例如：过渡金属氧化物或氢氧化物 (RuO_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 NiO 、 Co_3O_4 、 Ni(OH)_2 、 Co(OH)_2 等)、过渡金属碳化物/氮化物 (MXene)、导电高分子 (聚吡咯 (PPy)、聚苯胺 (PANI) 和聚(3,4-乙烯二氧噻吩) (PEDOT))。因此，将赝电容活性材料与 CNT 纤维复合可显著提升纤维的比电容和能量密度。例如，WANG 等通过化学聚合的方法在 CNT 纤维表面原位生长 PANI 纳米线，纤维的比电容从 2.3 mF/cm^2 提升到 38.0 mF/cm^2 。REN 等在多壁碳纳米管 (MWCNT) 纤维中引入质

量分数为 30%的 MnO_2 ,可以将纤维的比电容从 3.0 mF/cm^2 提升到 3.7 mF/cm^2 。SU 等在 CNT 纤维表面电沉积 NiO 和 Co_3O_4 ,制备的 $\text{CNT@Co}_3\text{O}_4$ 纤维电容器的比电容可高达 52.6 mF/cm^2 ,能量密度为 $1.10 \mu\text{W}\cdot\text{h/cm}^2$ 。CHOI 等制备了皮芯型可拉伸的 MnO_2/CNT 纤维电容器,该纤维电容器的比电容为 34.6 F/cm^3 (61.25 mF/cm^2 , 2.72 mF/cm),并具有较好的可牵伸性,最高可牵伸 37.5%,这主要归因于其独特的线圈结构。

通过在 CNT 纤维表面原位生长导电高分子或者过渡金属氧化物,虽然可以提升其比电容和能量密度,但是赝电容活性材料的负载量有限,较高的负载量会降低 CNT 纤维的电导率,恶化纤维的电化学性能。因此,在 CNT 纺纱过程中引入赝电容活性材料,即“Biscrolling”方法,提供了一种 CNT 纤维结构改性和电化学性能提升的新思路。CHOI 等通过“Biscrolling”方法,将 CNT 和 MnO_2 粒子复合,制备了一种 MnO_2 负载量可达 93%的 CNT/MnO_2 复合纤维(图 2a),制备的纤维电容器在 2 mA/cm^2 电流密度下,比电容和能量密度可分别高达 888.7 mF/cm^2 (166 F/g , 154.7 F/cm^3)和 $35.8 \mu\text{W}\cdot\text{h/cm}^2$,优异的电化学性能主要归因于其大的比表面积以及卷状结构可以提供从纤维表面到内部连续的电子和离子传输通道。此外,LEE 等还通过气相聚合的方法在 CNT 表面沉积 PEDOT,并结合“Biscrolling”方法制备了 PEDOT/CNT 纤维(图 2b),该纤维电容器的比电容高达 179 F/cm^3 ,能量密度为 $1.4 \text{ mW}\cdot\text{h/cm}^3$,功率密度可达 40 W/cm^3 ,并具有优异的倍率性能和超长的循环寿命。WANG 等采用“Biscrolling”方法,将质量分数 98% MXene 与 CNT 复合,制备了 MXene/CNT 复合纱,在 2 mA/cm^2 电流密度下,质量分数为 97.4% MXene/CNT 复合纱的比电容高达 3188 mF/cm^2 (1083 F/cm^3 , 428 F/g , 118 mF/cm),这也是目前文献报道的线性超级电容器的最高值。

MXene/CNT 复合纤维超高的比电容主要归因于其较大的比表面积、MXene 较高的赝电容以及纤维轴向和径向的高效电子和离子传递。虽然赝电容活性材料超高的能量密度可大幅提升 CNT 纤维的电化学性能,但 CNT 纤维基赝电容器的发展仍面临以下问题:(1)如何在不恶化 CNT 纤维机械性能和导电性能的前提下,提高赝电容材料的负载量及其利用率;(2)开发更多诸如 MXene 的高导电、高赝电容活性材料,对 CNT 纤维进行改性;(3)纤维的倍率性能仍需要

通过结构调控来进一步提升。

7.3.3 CNT 纤维基非对称超级电容器

根据电容器能量密度计算公式 $E=1/2CV^2$ (式中: E 为能量密度, $\mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ($\text{mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$); C 为比电容, mF/cm^2 (F/cm^3); V 为电势窗, V), 电容器的能量密度与比电容、电势窗的平方成正比。因此, 扩展电容器的电势窗口可以大幅提高电容器的能量密度。最普遍的方法是通过电极材料的非对称配置, 制备非对称超级电容器。大量的研究工作集中在非对称 CNT 纤维状超级电容器的制备。SUN 等利用 RGO/MWCNT 纤维作为负极, MoS_2 -RGO/MWCNT 作为正极, 组装的纤维电容器的电势窗可以扩展到 1.4 V , 电容器的能量密度高达 $2\text{ mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$ 。ZHANG 等制备了一种基于 CNT 纤维的同轴非对称纤维电容器。该电容器以氮化钒纳米线阵列/CNT 纤维 (VN@CNWAs) 为负极, MnO_2 /PEDOT: 聚苯乙烯磺酸盐 (PSS)/CNT 纤维为正极, 以 Na_2SO_4 /聚乙烯醇 (PVA) 作为固态电解液, 电容器的电势窗可达 1.8 V 。其组装的非对称纤维电容器具有超高的比电容 ($213.5\text{ mF}/\text{cm}^2$) 和能量密度 ($96.07\mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$), 并呈现优异的柔韧性和循环稳定性。此外, SUN 等还通过水热反应在 CNT 纤维表面生长类似蒲公英形状的钼钴镍三元金属氧化物 (MNCO) 阵列 CNT 纤维作为超级电容器的正极, 通过水热处理和热处理在 CNT 纤维表面生长 VN 纳米线阵列, 制备的 VNNWAs/C 纤维作为负极, 以 KOH/PVA 胶体电解液组装为全固态非对称超级电容器, 其电势窗可扩展到 1.6 V , 比电容高达 $233.7\text{ mF}/\text{cm}^2$ ($62.3\text{ F}/\text{cm}^3$), 能量密度为 $22.2\text{ mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$ ($83.1\mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$), 其优异的电化学性能主要归因于 MNCO 和 VN 较大的比表面积和赝电容活性。LIU 等通过水热反应在 CNT 纤维表面生长 NiCo_2S_4 纳米线和 VN 纳米片, 并分别作为正极和负极, 制备的非对称超级电容器 (AFSC) 的电势窗为 1.6 V , 能量密度可达 $30.64\text{ mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$, 远超过 $4\text{ V}/(500\mu\text{A}\cdot\text{h})$ 薄膜锂电池的能量密度。WANG 等通过“Biscrolling”方法制备的 MXene/CNT 纱线 (BMX) 和 RuO_2 /CNT 纱线 (BRU) 分别作为负极和正极, 组装为非对称超级电容器, 其能量密度和功率密度高达 $61.6\text{ mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$ ($168\mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 和 $8.4\mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$)、 $5428\text{ mW}/\text{cm}^3$ ($14.8\text{ mW}/\text{cm}^2$, $741\mu\text{W}/\text{cm}^2$)。虽然非对称电极结构配置可以通过扩展电势窗口提高 CNT 纤维的能量密度, 但

是正负极纤维电极需要经过严格的匹配,包括电势窗口匹配和电荷匹配,以充分提高电荷的利用率

CNT 纤维作为电极材料具有较高的拉伸强度和电导率、较好的柔韧性和可编织性以及易复合改性的优势,然而,在宏观组装纤维过程中 CNT 形成集聚体,比表面积大幅降低,导致纯 CNT 纤维具有较低的比电容和能量密度。虽然,通过与其他赝电容活性材料复合以及非对称电极结构配置可以使 CNT 纤维的电化学性能得到较大提升,但纤维的能量密度仍难以满足柔性智能可穿戴电子器件的要求。因此,CNT 纤维电极孔洞结构优化、高赝电容活性材料的开发,以及纤维径向离子传输和轴向电子传递调控,仍是未来 CNT 纤维超级电容器研究的方向。

7.3.4 石墨烯纤维基超级电容器

石墨烯纤维是由石墨烯片层作为基本结构单元宏观组装的纤维,通常是由氧化石墨烯纤维经化学还原或高温炭化而成。石墨烯纤维具有比 CNT 纤维更低的成本、更高的导热系数。然而,宏观组装过程中更多的边缘缺陷和更低的晶区取向导致石墨烯纤维的拉伸强度低于 CNT 纤维。目前石墨烯纤维主要应用于能源领域,包括超级电容器、锂电池和染料敏化太阳能电池。虽然石墨烯具有超高的比表面积(2630 m²/g),然而在组装为宏观石墨烯纤维的过程中,很强的分子间作用力使其很容易团聚,形成较大的石墨微晶结构,导致石墨烯纤维具有极低的比表面积(13.4~35.8 m²/g),这极大地限制了溶剂化离子的传递和存储,因此,纯石墨烯纤维具有较低的比电容和能量密度。针对上述问题,通常石墨烯纤维的改性方法包括制备多孔石墨烯纤维和石墨烯基赝电容器。

多孔石墨烯纤维的制备主要是通过通过在石墨烯纤维制备过程中与其他碳纳米材料(如 CNT、炭黑、碳量子点等)进行复合来制备基于石墨烯的碳质复合纤维;或通过表面等离子体处理、表面活化、交替沉积技术、粗糙喷丝孔配置、微凝胶纺丝等,在石墨烯纤维表面构造多孔炭化酚醛树脂,在石墨烯纤维表面构造分层多孔结构;或采用多孔石墨烯和氧化石墨烯复合纺丝,在纤维内部和表面形成离子连续传输通道。MENG 等通过在石墨烯纤维表面电化学沉积石墨烯并经过冷冻干燥,在石墨烯纤维表面形成三维多孔石墨烯结构,制备的皮芯型多孔石

墨烯纤维 (GF@3D-G) 具有比石墨烯纤维更优异的电化学性能, 其比电容和能量密度提升到 1.7 mF/cm^2 和 $0.17 \mu\text{W}\cdot\text{h/cm}^2$; CAI 等采用粗糙喷丝孔纺丝制备表面多孔石墨烯纤维 (SGF), 比电容高达 228 mF/cm^2 , 能量密度为 $7.9 \mu\text{W}\cdot\text{h/cm}^2$, 其较好的电化学性能主要归因于粗糙喷丝孔使石墨烯纤维具有表面多孔结构, 其比表面积可高达 $839 \text{ m}^2/\text{g}$; 将 CNT/GO 分散液通过湿法纺丝和氢碘酸还原的方法制备 CNT-GF 复合纤维, 并经过 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 水热活化, 制备的 a-CNT-GF 纤维比电容可高达 60.75 F/cm^3 , 远高于 CNT-GF (19.80 F/cm^3), 并具有较高的能量密度 ($4.83 \text{ mW}\cdot\text{h/cm}^3$)。a-CNT-GF 优异的电化学性能主要是由于 CNT 可防止石墨烯的堆叠团聚, 在纤维内部引入大量的介孔, 大幅提高了纤维的比表面积。此外, 经过水热活化之后, 在纤维内部和表面形成连续的溶剂化离子传输通道, 促进了离子的传递和储存。虽然经过多种改性策略制备的多孔石墨烯纤维的电化学性能得到较大提升, 但是如何提高比表面积及孔洞的利用率, 以及在提高比表面积的同时不损伤纤维的机械性能仍然面临困难。因此, 表面改性制备多孔石墨烯纤维是未来高性能石墨烯纤维基超级电容器的发展方向之一。

石墨烯纤维基赅电容器: 由于导电高分子或过渡金属氧化物具有较高的比电容和能量密度, 因此, 将其与石墨烯纤维复合, 制备混杂纤维, 在提高石墨烯纤维电化学性能上具有理论可行性。目前, 文献报道了多种赅电容活性材料用于石墨烯混杂纤维的制备, 例如, MnO_2 、PANI、PPy、PEDOT、MXene、 MoS_2 等。ZHENG 等通过在石墨烯纤维表面溶液聚合 PANI 纳米棒, 制备了一种皮芯型 PANI 纳米棒/石墨烯纤维 (GF@PANI), 其由高电导率的石墨烯作为芯层, 多孔石墨烯纳米棒作为皮层, 其组装的纤维电容器具有高比电容 (357.1 mF/cm^2)、高能量密度 ($7.93 \mu\text{W}\cdot\text{h/cm}^2$)、优异的倍率性能和循环性能, 在经过 5000 次循环充放电后只有 3.8% 电容损失。GF@PANI 优异的电化学性能主要是由于高电导率的石墨烯纤维芯层可以促进电子沿纤维轴向传递, 皮层高负载量的 PANI 纳米棒可以提供赅电容; 此外, GF@PANI 具有分层多孔结构, 皮层的多孔 PANI 纳米棒可以促进溶剂化离子沿纤维径向的传递。

石墨烯纤维继承了石墨烯的一系列优势, 如较好的柔韧性、较高的电导率, 以及结构可调的优势。相对于 CNT 纤维, 石墨烯纤维具有更低的成本, 更高的

导热系数，但是其更多的边缘缺陷导致其拉伸强度普遍低于 CNT 纤维。基于掺杂策略进行结构调控，石墨烯纤维在低温超导领域具有广阔的应用前景。然而，石墨烯在宏观组装过程中造成石墨烯片层团聚，造成石墨烯纤维的比电容和石墨烯的理论值有很大差距。虽然近年来通过碳纳米材料复合制备多孔石墨烯纤维，以及和赝电容活性材料复合制备赝电容器，使得石墨烯纤维的比电容和能量密度有较大提升，但是仍然有以下问题亟待解决：

(1) 经过造孔工艺以及赝电容活性材料复合后，石墨烯纤维的机械性能急剧恶化，这极大地阻碍了其智能可穿戴应用。

(2) 对于石墨烯纤维，高面积比能量密度和高体积比能量密度仍然难以同时获得。

(3) 石墨烯纤维电极的制备过程仍然较为复杂，并且成本较高。

针对上述问题，未来石墨烯纤维超级电容器的研究将集中在石墨烯纤维的孔径结构优化以及孔洞结构的高效利用。为了提升石墨烯纤维超级电容器的电化学性能，更多的研究精力需要投入到电荷的高效存储，例如：对于多孔石墨烯纤维需要减小库仑顺序排布；对于混杂石墨烯纤维需要提高赝电容活性材料的利用率。

7.3.5 碳纤维基超级电容器

碳纤维通常由聚丙烯腈（PAN）纤维、粘胶纤维等高温炭化制得。因此，碳纤维具有比石墨烯纤维和 CNT 纤维更高的拉伸强度和模量，此外，还具有更高的产量和更低的成本，这决定了其具有更加广阔的市场应用前景。碳纤维目前作为高性能复合材料增强体广泛应用于航空航天、体育娱乐、建筑等领域。然而更低的电导率、惰性表面及超低的比表面积导致碳纤维作为超级电容器电极材料具有较差的电化学性能。因此，为了提升碳纤维的电化学性能，必须对其进行结构或表面改性，目前常用的提高碳纤维超级电容器电化学性能的方法主要包括以下几个方面：

(1) 在碳纤维表面负载赝电容活性材料，及各种赝电容活性材料的复合物。

(2) 氮/氧等杂原子掺杂改性或高温活化，提高纤维的比表面积。

(3) 采用非对称电极结构配置，制备非对称纤维电容器，提高其能量密度。

1、碳纤维基双电层电容器

LI 等通过调控 PAN 在二甲基亚砷 (DMSO) H₂O 凝固浴中的相分离过程, 在 PAN 原丝上形成相互联通的介孔和大孔, 随后经过 KOH 活化引入微孔, 制备了具有分层多孔结构的碳纤维, 其比表面积可达 2176.6 m²/g, 并具有超高的孔容量 (1.272 cm³/g), 并被氮和氧原子高度掺杂。其高比表面积及其分层多孔结构导致制备的碳纤维具有较高的比电容 (329 F/g, 电流密度 0.1 A/g) 以及优异的倍率性能, 在 20 A/g 电流密度下比电容仍高达 223 F/g。WANG 等通过对碳纤维表面掺杂氧官能团, 调控电化学存储过程中的离子动力学过程, 制备的碳纤维具有较多的氧化还原活性点和快速的电子/离子传递通道。随后, 通过针织的方法将氧掺杂碳纤维加工为线性超级电容器, 其比电容高达 1539.7 mF/cm² (435.1 mF/cm, 68.4 mF/cm³)。

目前, 多孔碳纤维的研究相对较少, 主要因为经过造孔工艺后纤维引入孔洞缺陷造成纤维机械性能降低, 并且纤维的电化学性能提升仍需要杂原子掺杂引入的赝电容。因此, 碳纤维基赝电容器是未来高性能碳纤维基超级电容器的发展方向。

2、碳纤维基赝电容器和非对称超级电容器

对碳纤维表面进行赝电容活性材料改性, 制备混杂电容器或非对称超级电容器, 也可以提升碳纤维超级电容器的电化学性能。例如, TAO 等通过电化学沉积的方法在碳纤维 (CF) 表面沉积 MnO₂ 纳米片和 PPy, 制备的有机无机混杂复合结构碳纤维比电容可高达 69.3F/cm³ (电流密度 0.1 A/cm³), 能量密度为 6.16 mW·h/cm³, 并可以为液晶显示器 (LCD) 供能。通过水热反应在碳纤维表面生长 MnO₂ 纳米片, 其在 2.5 A/g 电流密度下比电容可高达 634.5 F/g; 此外, 将其作为超级电容器的正极, 表面涂覆石墨烯的碳纤维作为超级电容器的负极, 采用 PVA/LiCl 胶体电解液组装为全固态非对称超级电容器, 如图 6b 所示, 其电势窗可扩展到 1.5 V, 整个电容器的比电容为 87.1 F/g, 并具有超高的能量密度 27.2 W·h/kg。

碳纤维虽然具有较好的导电性, 但是纤维表面结构致密, 离子可及的比表面积较小, 使得纤维具有较小的比电容。虽然通过表面沉积过渡金属氧化物和导电高分子以及非对称碳纤维基超级电容器的开发使得碳纤维的能量密度得到较大提升, 但是活性材料的负载量较低, 碳纤维基超级电容器的能量密度仍然难以满

足实际应用要求。因此，未来碳纤维超级电容器的研究可以集中在以下两个方面：

(1) 通过孔径工程、杂原子掺杂和赝电容活性材料混杂等策略组合，多方面综合提升碳纤维电化学性能。

(2) 开发高性能赝电容活性材料，并与碳纤维进行复合，制备非对称碳纤维基超级电容器。

7.3.6 纤维状超级电容器的应用

纤维状超级电容器作为一种典型的一维柔性能量储存器件，具有纺织纤维的可纺可织的特点，可以通过串并联提高其输出电压或比电容，因此可以单独作为柔性可穿戴能量源。此外，纤维超级电容器还可以和能量收集装置（织物纳米发电机、太阳能电池等）进行集成，制备自供电能量织物。因此，纤维状超级电容器在智能可穿戴领域具有广泛的应用潜力。例如，在橡胶纤维表面包覆 CNT 阵列并涂覆胶体电解液，在橡胶纤维表面串联 1000 个超级电容器单元，其输出电压高达 1000 V，并可以为小型低功率电子器件供能。

1、基于纤维状太阳能电池和超级电容器的自充

电织物 CHAI 等制备了一种基于 N719 的纤维状染料敏化太阳能电池（DSSC）和纤维超级电容器构成的自充电织物，其可以收集环境中的太阳能并转换为电能储存在超级电容器中。然而，由于其中纤维状染料敏化太阳能电池极低的光电转化效率（0.7%），导致自充电织物超低的总能量转化效率；通过进一步提升自充电纤维中染料敏化太阳能电池的光电转化效率至 4%，可以将总能量转化效率提升至 1.2%~1.5%。然而，由于能量储存单元和能量收集单元外部电路连接造成阻抗损失，导致自充电纺织品较低的能量转化效率。通过将纤维状太阳能电池和纤维状超级电容器共用一个电极，即光电容器技术，可以避免上述问题并提高自充电纺织品的能量转化效率。

虽然纤维状太阳能电池和超级电容器的集成可实现自充电的目的，但是仍然面临以下问题：

(1) 纤维状太阳能电池的能量转换效率普遍低于平面器件，导致集成的自充电织物的总能量转化效率较低，未来仍需进一步提高纤维状太阳能电池的光电转换效率；

(2) 纤维状太阳能电池和超级电容器的封装和织造仍然存在困难，封装和织造工艺仍需进一步改进；

(3) 纤维状太阳能电池和超级电容器连接带来的输入阻抗问题，二者必须充分阻抗匹配，以实现高效光电转换和电荷存储。

2、基于纱线纳米发电机和超级电容器的自充电

织物摩擦纳米发电机 (TENG) 作为一种新型的能量收集器件，主要通过摩擦起电和静电感应的耦合效应，实现机械能向电能的转化。TENG 的典型优势是能量的收集过程基本不受环境约束，并具有较高的输出电压。因此，纱线基或织物基摩擦纳米发电机也可以作为能量收集单元与纱线超级电容器集成，制备自充电纺织品。例如，CHO 等将碳纤维基全固态超级电容器作为芯层，并涂覆聚(偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯) (P(VDF-TrFE-CTFE)) 作为皮层，制备了一种同轴结构的自充电纤维。在 10 Hz 机械振动频率下，其可以充电到 300 mV；WANG 等设计了一种织物基摩擦纳米发电机 (FTENG) 和超级电容器综合装置，并且将两者织入到织物中，收集慢跑过程中的机械能，并将这部分机械能通过 FTENG 转化为电能，FTENG 可以在 10 s 内将纤维状超级电容器的电压增加到 8 mV，表明 FTENG 可以有效地收集运动中的机械能，并对纤维状超级电容器充电。

基于纤维状纳米发电机和超级电容器构成的自充电织物虽然可以实现人体机械能的收集和储存，但是仍然面临以下问题：

(1) 纤维状纳米发电机和超级电容器集成时需要进行桥式整流才能实现对超级电容器的充电，这增加了电路的复杂性并且限制了其实际应用；

(2) 由于纤维状纳米发电机较小的输出电流导致对超级电容器的充电过程较为漫长，未来仍需进一步提高纤维状纳米发电机的输出电流，以实现快充目的；

(3) 纤维状纳米发电机很难将超级电容器充电到可实际应用的电压，未来仍需进一步提高纤维状纳米发电机的输出功率，并提高集成器件的输出电压，以实现其智能可穿戴应用。

虽然纤维状超级电容器具有柔性、轻质、功率密度高、循环寿命长、快速充放电的特性，并在智能可穿戴领域展现出广泛的应用潜力。然而其能量密度仍然低于电池，这也限制了其广泛应用。近年来，虽然各种新型赝电容活性材料的开发应用以及超级电容器电极材料的结构设计取得一定进展，使得纤维状超级电

容器的电化学性能得到很大提升,但是纤维状超级电容器的发展仍然面临一系列的问题:

(1) 现有的纤维状超级电容器的性能评价指标不统一,比如面积比、体积比、长度比、质量比,因此,迫切需要统一的性能评价标准;

(2) 纤维状超级电容器的能量密度有待进一步提升,尤其是体积比能量密度;

(3) 纤维状超级电容器如何与其他智能可穿戴器件集成,提高其输出功率并为大功率可穿戴电子器件提供能量;

(4) 如何织造大面积基于纤维状超级电容器的超级电容器织物仍然面临困难,纤维状超级电容器的织造工艺有待进一步完善;

(5) 纤维电极材料的电化学性能和机械性能需要进行平衡,以满足实际应用需求;

(6) 纤维电极径向离子传递过程和轴向电子传输过程仍需要进行调控,以获得更优异的倍率性能和更高的比电容。因此,对电极材料进行结构设计和性能优化,提升纤维状超级电容器的能量密度,并为大功率可穿戴电子器件提供能量将会是未来的一大发展方向。

7.4 锂空气电池正极常见的催化剂的基本特征

当今社会,科技进步日新月异,社会经济飞速发展,人们的物质生活水平逐渐提高。在丰富的物质条件背后必然伴随着大量资源的消耗与日益加重的环境负担。汽车保有量逐年显著提高,石油这种不可再生资源的利用日益增加。全世界石油危机警报已经拉响,引发的局部战争持续不断。大量的二氧化碳排放引发的温室效应已经引起世界范围内越来越多国家的密切关注。世界能源与环境的紧张局势迫使人寻找新的清洁/可再生能源来代替化石燃料。水利发电、核能、风能、太阳能、潮汐与地热能的利用已经引起科学家的广泛关注,并且吸纳了大量的政府与民间资本。众所周知,能源的储存、转化与利用通常以电能为媒介,这无疑对电能的储存与转换系统——电池提出更高的要求。

目前,技术相对成熟的锂离子电池被广泛地应用在移动电子设备与电动车上。其在较高的能量密度、宽的工作范围、较低的自放电与长循环寿命方面的优势不

可否认。然而人类对“更高、更快、更强”的追求没有丝毫的减弱。尽管锂离子电池有诸多优点，但是其能量密度远远无法令人满意，人们日益增长的对电池高性能的需求与落后电池技术的矛盾是很难调和的。锂离子电池的实际能量密度的极限被认为是 250 Wh kg^{-1} ，现在工业界的目标是考虑使用金属锂负极或硅负极以实现 300 Wh kg^{-1} 的目标，但困难重重。即便是达到这一水平，也难以满足二次能源储存和电动车行业的发展需求。因此，开发具有更高能量密度的新型二次电池体系来应对未来大规模蓄电及运输动力用电，具有重大的实际意义。对比现有具有代表性的电池体系，超高理论与实际能量密度的锂空气电池脱颖而出，再次燃起了学术界以及工业界的希望之火。

世界范围内的科学家将大量的精力投入到电极的结构设计，开发高效的催化剂，探索满足要求的电解液，进行金属锂负极的保护以及对机理上的一些研究，极大的推动了锂空气电池的发展。但是，仍需要投入更多的努力，继续推动其向产业化的方向发展。在锂空气电池众多的研究方向上，优先对空气正极的研究具有极大的战略意义。

7.5 锂空气电池正极的研究进展

空气扩散电极之所以重要，是因为其不仅要提供足够的三相界面（固-液-气）供锂空气电池的正常反应，并且还要提供足够的空间容纳不溶解的固体放电产物过氧化锂，空气扩散电极的结构极大地影响锂空气电池的电化学性能。不难发现，非水系锂空气电池由最初 Abraham 和 Jiang 提出，到 Bruce 等人证明其可逆性，均以碳材料作为正极。后续的大量的工作均是围绕碳材料的结构设计展开的。因为碳材料具有得天独厚的优势：高导电性，成本低，容易构建纳微结构。本节将归纳具有代表性的零维、一维、二维与三维碳材料在锂空气电池中的应用。

研究锂空气电池所提出的早期模型或机理最常用的就是零维碳材料，主要包括 Super P 与科琴黑。随着锂空气电池研究的不断深入与进步，上述两种商业化零维碳材料的缺点逐渐的暴露出来，比如催化活性低且不合理的孔结构，最终导致锂空气电池无法同时具有高容量、低过电势与长循环寿命。科研人员尝试用碳材料作为支撑，在表面负载贵金属或氧化物来提高催化活性，进而降低锂空气电池的过电势。

7.5.1 碳材料

贵金属或氧化物负载到碳材料上已经在燃料电池领域被广泛地研究,由此也启发科研人员将这种方法应用到锂空气电池中。Nazar 等人提出了一种金属性烧绿石型氧化物 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ 负载到碳材料上。在 $1.0\text{ M LiPF}_6\text{-TEGDME}$ 体系中,该材料展现出良好的氧还原与氧析出性能。含有缺陷的烧绿石 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ 结构有氧缺陷和金属的导电性。金属的导电性来源于 BO_6 八面体所提供的电子导通通道。这种结构的良好氧还原与氧析出催化活性被认为是源于良好的电子导电性。该文章指出,良好的放电催化活性是由于催化剂表面容易通过氧空位与氧气的键合随后被还原成超氧根造成的。这种弱的键合力使稳定化的超氧根离子从催化剂的表面快速迁移,然后经过歧化反应生成过氧化锂。然而碳对氧还原与氧析出的贡献并没有详细地进行说明。

Shao-Horn 等人将碳纤维生长在阳极氧化铝模板上,形成了一种不含粘结剂的一体化电极。除了对电极的电化学性能进行了全方面的研究,表征了性能外,还证明了过氧化锂在其电极上可逆的生成与分解。但是受技术条件限制,该电极并没有对锂空气电池的性能有实质性突破。Wu 等人成功地利用静电纺丝技术制备出了一种氧化锰与碳复合纤维作为锂空气电池正极。这个工作提供了一个简易大量合成碳基二维材料的方案,使静电纺丝技术成为制备空气电极材料很好的选择。Zhou 课题组首次利用商业碳纳米管组装成固态锂空气电池,初步测试其性能。使正极部分有更多的三相界面,保证无机固态电解质粒子与碳纳米管的均匀混合,这是本工作重点。实现了 3 次充放电循环,这在固态锂空气电池中算是一种突破。Chen 等人合成了一种铁碳基非贵金属氧还原催化剂。这种廉价催化剂由一维碳纤维筛组成,同样是由静电纺丝技术得到该材料。铁盐加入到静电纺丝溶液中,热解后使得碳纤维具有很好的氧还原活性。然后经过酸腐蚀的热解后的碳纤维具有了多孔的特性,同时保持了活性位点。空隙率的增加导致了更大的比表面积,进而增加了放电容量,并且使更多的催化位点曝露出来,使得锂空气电池拥有更好的电化学性能。随着时间的推移与研究的持续深入,科学家们发现,提高氧还原反应的电势固然重要,但是如何降低极高的氧析出过电势,才是锂空气电池需要解决重中之重的问题。当然,除了解决上述问题外,还着手解决另外一个应用过程中更加棘手的问题:如何将锂空气电池真正的在空气中进

行充放电循环。该组设计了一种使用碳纳米管混合离子液体凝胶构筑一种相互连续的离子、电子与氧气的传输通道。这样的设计可以有效地将传统的三相界面扩展到整个电极网络,进而提高比能量与比功率密度且可以摆脱纯氧气的操作环境,在空气条件下运行。这种独特的界面设计,可以有效地增加活性面积,并且离子液体固定在碳纳米管上可以抑制电解液的渗入。这种电池结构,提供了一个疏水层,可以有效的防止空气中的水分对金属锂的腐蚀,极大的提高了电池的可逆性与安全性。这种对电极的全新设计,是今后锂空气电池实际应用所必须参考的一种模型。此后该组继续针对这一问题,又提出了利用锂离子导体替换液态电解液进而达到保护金属锂的目的,同时将传统的固态空气扩散电极用凝胶电极替换,对电极进行改进。通过这种方法,电极可以很好的与固态锂离子导体接触,持续的形成高电导率的凝胶固态界面。所提出的电池构型可以在空气中限 2000 mAh g^{-1} 容量的条件下,持续循环 100 次(约 78 天),这一性能可谓是一个巨大突破。Zhou 课题组在上述两个工作中都将商用的碳纳米管加入到正极当中,作为起作用的活性材料,充分体现出其结构上的优势。但是商用的碳纳米管使用的过程中也存在着诸多问题,比如易团聚、无法调节的孔隙率等,势必对电池的能量密度与倍率性能产生影响。针对这一问题, Kang 等人将孔结构可调整的规则排列的碳纳米管纤维应用于锂空气电池,不含任何催化剂且在高的电流密度 (2 A g^{-1}) 条件下展现了更加优异的循环性能与倍率性能。为优化碳的催化性能, Manthiram 等人与 Yan 等人采用了氧原子与氮原子掺杂的方式。

学者们还将氮化钛、钇、碳化钼、钴酸锌与钴酸镍负载到碳管或碳纤维材料上,试图获得优异性能的电解材料。这种方法虽然降低了过电势,但是如果按照碳材料加催化剂来计算载量,对容量与循环的提升是有限的。Hng 与 Yan 等人将钨、铂、钇与金纳米颗粒负载到多壁碳纳米管内部来提高空气扩散电极的催化活性。虽然表现出了良好的对比效果,但是由于在循环过程中所限定的容量很小,其性能提高程度难以客观衡量。

在二维材料方面,石墨烯材料就是典型的代表。石墨烯材料因其具有高的比表面积、良好的导电性并且具有良好的催化活性,使其成为研究热点,很有希望成为大量应用于锂空气电池正极的碳材料。石墨烯具有极大的比表面积(理论上为 $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$),理论上讲,其两面都可以接触到氧气,成为应用于锂空气电池

中的热门的二维材料。并且，石墨烯的电导率高达 $10^3\sim 10^4\text{ S m}^{-1}$ 。石墨烯可以由剥离石墨进行大规模制备，在其边缘与面上有大量的缺陷位，它们被认为是电化学反应的极佳活性位，同样适用于催化氧还原反应与氧析出反应。学者们在石墨烯应用于锂空气电池方面进行了大量的研究工作。早在 2011 年，Sun 等人已经开始研究石墨烯作为空气电极在锂空气电池上的性能。结果表明，石墨烯作为空气扩散电极，可以实现相对较高的放电容量，充分体现了其高比表面积、良好的孔结构的优势。但是充电性能不佳，推测可能与所使用的酯类电解液不稳定有关。Zhou 等人提出了一种简单的方法，利用铅笔在固态锂离子导体陶瓷片上画涂，形成了一种超薄薄膜电极，在少量的酯类电解液的帮助下，实现了电池的充放电循环。此后，很多学者开始将石墨烯做成不同的形貌，

来改善电极的孔结构来提高电池性能，但是我们发现，除了容量有很大程度的改善外，无论是过电势还是循环性能，都无法满足高性能锂空气电池的要求。Zhou 组设计了将一种多孔的石墨烯自组装成近似球形的零维结构，利用传统的溶胶凝胶法得到一种多极孔道结构的介孔氮掺杂碳材料。由于 C-N 结构，使得该种锂空气电池具有很高的容量和良好的循环稳定性。并且，这种独特的孔道结构也有助于性能的提升。作者通过理论计算证明，吡啶氮可以有效的吸附锂离子与电子，同时此处也是很强的氧气吸附位与活性位，这样便促进电化学反应的顺利进行。

为继续的改善石墨烯基空气电极的性能，学者们首先尝试利用氮掺杂的方式来提高石墨烯材料在锂空气电池中的催化性能。虽然较原始的石墨烯电极相比，通过氮掺杂的方式在充放电过电势、容量、循环、倍率方面确有提高。但从总体而言，这种方式对整体性能的提升是有限的，不尽人意。Zhang 等人在 2014 年利用 DFT 计算提出将硼掺杂的石墨烯电极应用到锂空气电池。计算结果表明，硼掺杂的石墨烯具有比石墨烯更强的对过氧化锂的吸附性，并且可以活化锂氧键，降低氧析出势垒，进而显著地改善锂空气电池的充电电流密度与倍率性能。此外，作者还发现硼的掺杂可以有效的促进过氧化锂中过氧根的电子向基底的转移。Zhou 等人此后也提出了用磷掺杂石墨烯，用实验证明了，相较于氮掺杂的石墨烯，性能确实有所提升。Chen 等人将硫掺杂到石墨烯当中得到了良好的性能。他们构建了新型的氮掺杂与硫掺杂石墨烯，该种石墨烯具有高的比表面积，大的

孔隙率并且具有电导率高等特点，在锂空气电池中可以实现 10400 mAh g^{-1} 的高容量，并且限容量 1000 mAh g^{-1} 的条件下，可以稳定循环超过 300 次。尽管过电位依然没有显著的降低，但是，作者认为可以通过继续优化表面特性或者使用氧化还原中间体对性能进行进一步优化，相信最终过电势的问题可以解决。

既然碳支撑贵金属颗粒可能会加速副反应，加之贵金属的高昂的价格。碳支撑金属氧化物作为锂空气电池正极材料迅速进入人们的视野。这一类型的材料也早在锌空气电池与燃料电池系统被广泛研究，并且已经证明 MnO_2 ， Co_3O_4 ，钙钛矿型 $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ 与烧绿石型 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7-\delta$ 已经证明具有明显的氧还原与氧析出活性。但是金属氧化物的催化机理在非水系的系统中尚不明确。在诸多关于这种材料应用于锂空气电池的报道中，大量的工作都是放电容量显著地增加，但是充电电位没有显著地变化。然而在几乎所有的报道中，放电电位却因此类电极的使用而被显著提高。良好电催化活性的电极应该能够降低充放电过程中的能垒，进而降低充放电的过电势。遗憾的是，在很多的报道中，只是放电容量的增加，并没有降低充电过电势。为进一步提升锂空气电池的综合性能，Goodenough 等人 与 Dai 等人将 MnCo_2O_4 与石墨烯复合制成锂空气电池的空气扩散正极进行研究。尽管 MnCo_2O_4 具有催化活性，但是其能力有限，无法满足高性能锂空气电池的要求。还原的氧化石墨烯负载四氧化三钴 ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$) 与 Ketjen 碳混合，在 $1 \text{ M LiPF}_4\text{-TEGDME}$ 电解液体系中比 Ketjen 单独使用时充电电势降低 400 mV 。由于多孔的电极结构，放电容量也比 Ketjen 单独使用时要高。然而，过电势的降低原因尚不明确。Yan 组将 Fe_2O_3 纳米簇修饰的石墨烯作为空气电极，应用到锂空气电池当中实现了 8290 mAh g^{-1} 的容量。在限 1000 mAh g^{-1} 容量的情况下实现了 30 次的循环。Yan 等人将 Co/CoO 、石墨烯与碳化的三聚氰胺泡沫复合，成功的制备出了一种高性能的碳基材料作为锂空气电池的空气扩散正极。即使在碳化以后，仍然展现出了良好的弹性，并且实现了比 KB 碳电极更好的循环性能。本工作中 Co/CoO 形成了一种核壳结构修饰在 3D 结构的三聚氰胺形成的碳材料支撑基底上，使过氧化锂优先地生长在 Co/CoO 与石墨烯的复合物上，作者认为这是性能提高的主要原因。从上述情况看，氧化物电极目前还是很难快速的推动锂空气电池性能的进步。Wang 等人将金属钌纳米颗粒负载到石墨烯上 (图 1.5)，开启了该领域在石墨烯上负载贵金属的研究。将该材料

组装成锂空气电池，实现了 17710 mAh g^{-1} 的高比容量与 86.8% 的高能量效率。在限 1000 mAh g^{-1} 容量的情况下，可以稳定的循环 200 圈。这种如此好的电池性能得益于金属钌纳米粒子的良好的催化活性与独特的石墨烯组成的多孔结构。该研究使石墨烯材料应用于锂空气电池成为可能。随后，Lee 等人与 Zhou 等人也对金属钌纳米颗粒与不同结构的石墨烯复合，均得到了良好的性能。Chen 组进一步研究了氧化钌在锂空气电池中的性能。他们将氧化钌纳米颗粒包裹在石墨烯当中然后负载到泡沫镍上，形成了一种高比表面积高催化活性与稳定性的电极，实现了一种低过电势、长循环寿命的锂空气电池。金作为一种优秀的催化剂也应用到锂空气电池中，Zhao 组设计了一种泡沫镍支撑的石墨烯/金纳米颗粒/金纳米片三明治结构的空气扩散电极。过氧化锂在该电极中呈薄膜状生长，石墨烯提供氧还原反应与氧析出反应的导电网络，金纳米粒子起到稳定电极结构且减少过氧化锂与电解液的接触的作用。这种独特的结构可以调控过氧化锂的生长进而实现了优秀的锂空气电池性能。由于氧化还原中间体的提出，使得石墨烯良好的材料与结构优势得以发挥，同时获得良好的循环性能。Chen 等人提出一种连续孔道结构的石墨烯电极搭配 TTF 添加剂，实现了约等于 3.5V 的较低过电势，并且实现了至少 100 次的循环性能。这种方案的提出开辟了石墨烯电极使用的全新途径。

三维材料相比于零维、一维与二维材料具有诸多优势：三维的空间结构，可以提供丰富的供电池反应的三相界面；可以提供更大的过氧化锂生长空间；不使用粘结剂，可以有效地防止活性位被粘结剂覆盖；相互连通的导电网络，使电子具有更快的传输通道。早期 Rolison 等人设计了一种三维多孔碳纳米泡沫电极，但是因其选择的电解液存在不稳定的问题，没能使装备这种电极的电池表现出良好的性能。Zhang 等人制备了一种一体化蜂窝状的碳电极，在上面负载钯催化剂后，表现出了极佳的倍率性能 (5900 mA g^{-1} , 1.5 A g^{-1}) 与长的循环寿命 (100 次循环, 300 mA g^{-1} , 限容量 1000 mAh g^{-1})。作者进一步分析了取得优异性能的原因在于巧妙的控制了产物的沉积位置与形貌，并且在材料的选择上有效的避免电解液的分解。该工作充分的展现了三维一体化电极的巨大优势，并且所展现的结果极大的促进了后来对于三维一体化电极的研究。

尽管碳基电极具有一系列优势，也被广泛用作锂空气电池正极。对碳电极的

深入研究也发现了碳电极在有过氧化锂存在的条件下充电电位大于 3.5 V 时碳电极本身会分解，并且将贵金属催化剂负载到碳上，会催化电解液的分解。学者们开始尝试非碳电极来避免碳存在的问题。Greer 等人利用聚合物三维支架作为模板成功的合成了中空管状的三维格子支架结构。虽然此类金电极的电化学性能良好，优势明显，但是从实际应用的角度讲还是有差距的。Bruce 组又提出 TiC 电极，用傅里叶变换红外光谱、X 射线、化学分析、差分电化学质谱与电化学测试证明过氧化锂在产物中的纯度大于 99.5%且可以完全氧化，经过自由充放 100 次以后，容量仍然可以保持大于 98%。这样的结果明显优于碳电极，并且比纳米多孔金电极要好的多。较多孔金另外一个优势就是 TiC 材料比多孔金电极要轻 4 倍，成本低且制作电极的工艺简单。经过实验证明在 TiC 的表面生成一层二氧化钛有助于可逆地稳定地形成与分解过氧化锂。为避免贵金属金与铂可能对电解液产生催化分解，人们纷纷投入到对钌及二氧化钌为催化剂的非碳电极的研究。Zhou 组首先提出将 Ru 纳米粒子沉积到导电 ITO 颗粒上，随后又将其负载到铟掺杂的氧化锡上形成高性能非碳电极。作者设计这种材料主要思想在于利用 Ru 纳米粒子的对氧还原与氧析出反应的高催化活性，但是，整个电极利用金属钌，不但成本极高且大部分 Ru 起到结构支撑的作用而没有起到催化的作用。使 Ru 的效能不能充分的发挥。借助高比表面积三维结构支撑可以使 Ru 粒子充分地分散开来，使其充分的发挥作用。作者之所以利用 ITO 与铟掺杂的氧化锡，不但看重其高比表面积，同时高的电子电导率也是这两个工作的主要特色。也有学者提出将贵金属或者有催化活性的其他氧化物的高比表面积纳米结构生长在泡沫镍或者不锈钢网上，来构成非碳电极。这种构造电极的方法本身并不复杂，也得到了良好的性能。这种方案设计思想是使锂空气电池中氧还原反应与氧析出反应在催化剂处发生，然后借助高电子电导率材料作为高速的电子传输通道，三维多孔结构提供较大的比表面积与牢固支撑的同时，催化剂的纳微结构牢固的锚定在上面，避免催化剂团聚，保持了纳微结构催化剂高的活性面积，进而提高锂空气电池的容量，降低充放电过电势，提高锂空气电池的性能。但是，利用没有催化活性的支撑材料增加了电极的重量，其贵金属产生的优异性能能否弥补其电极增加的重量还是值得商榷的。为解决这一问题 Xu 等人设计一种超轻的全金属电极材料作为锂空气电池的空气扩散电极。首先，合成了超轻多孔的 Ni 骨架

生长在泡沫镍上，然后原位的在其表面形成高催化活性的 AuNi 合金。不仅在 AuNi 高效合金催化剂与大比面积的支撑材料的协同作用下表现出非常好的电化学性能，而且该电极在锂空气电池复杂电化学环境中表现出了极好的稳定性。但是随之而来的一个问题是，为什么要用没有活性的支撑材料来构造电极结构。于是学者们围绕着利用有催化活性的材料来支撑催化剂这一核心来设计电极结构，进而提高锂空气电池的性能。

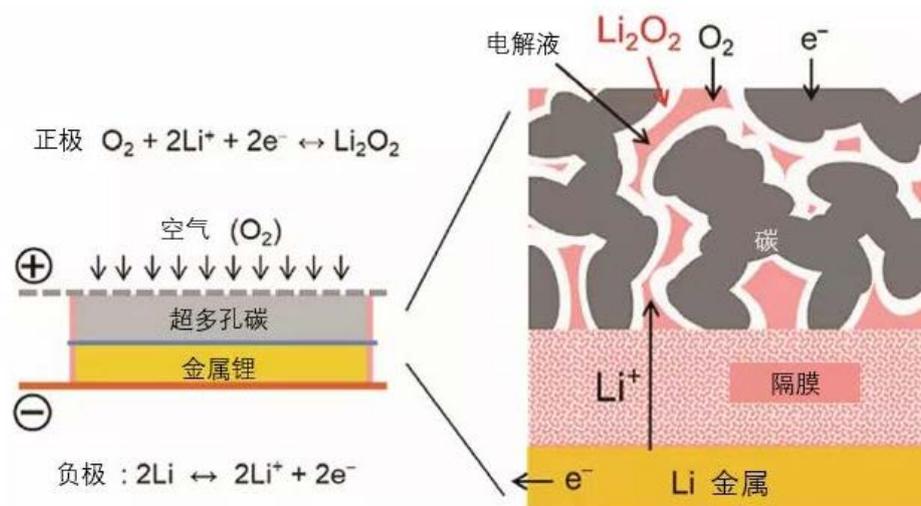


图 7-2 锂空气电池结构与机理示意图

如图 7-2 所示，从该反应式可以看出，在锂空气电池中，锂氧化使自由能变为电能进行释放。为了提高反应速度，正极集电体优先采用比表面积较大的多孔体。另外，为了充分储存固体 Li_2O_2 ，多孔体的孔率越大越好。碳黑和碳纳米管等纳米碳材料具有大表面积和大孔隙率，有望成为可形成超多孔体的导电材料。

7.5.2 贵金属

Zhou 等人以二氧化硅微球为模板制备出不同孔结构参数的有序多孔 RuO_2 材料，用作锂空气电池的无碳阴极，系统研究了多孔 RuO_2 孔结构参数对电化学性能的影响。结果表明，比表面积和孔径决定了锂空气电池的比容量和库伦效率，孔太小会导致孔堵塞并阻碍锂离子和氧气的扩散，从而导致较小的比容量和较高的过电势；孔太大会削弱多孔 RuO_2 的机械性能，从而导致电化学反应过程中容量的迅速下降。Yin 等人报道了一种由氮掺杂的碳纳米管(CNT)、 Co_2P 和 Ru 纳米颗粒构成的高催化活性空气阴极。均匀分散的 Co_2P 和 Ru 催化剂可以有效地

调节 Li_2O_2 在放电/充电过程中的形成和分解行为,改善 Li_2O_2 的电绝缘性能,并构建均匀低阻抗的 Li_2O_2 /催化剂界面。由于 Co_2P 和 Ru 的协同效应,大大改善了 ORR/OER 动力学, $\text{Co}_2\text{P}/\text{Ru}/\text{CNT}$ 电极提供更高的氧还原触发起始电位和更高的 ORR 和 OER 电流。基于 $\text{Ru}/\text{Co}_2\text{P}/\text{CNT}$ 电极的锂空气电池显示出改善的 ORR/OER 过电位为 0.75 V,在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下具有 $12800\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的优异倍率性能,并且在电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、截止容量为 $1000\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,可以稳定循环 185 圈以上,显示出优异的循环性能。Shen 等人研究设计并制备了一种氮掺杂空心碳球,并用 Ir 纳米粒子进一步修饰,作为锂空气电池中的正极催化剂。通过对含胺基有机前体的高温碳化处理,不仅实现了原位氮掺杂,而且确保了掺杂的均匀性,并因此改善了该催化剂的电化学活性。中孔(约 60 nm)与超薄中孔壳结合,显著改善了传质能力。空心碳球的大空腔(直径约 250 nm)为放电产物 Li_2O_2 提供了足够的容纳空间,并且约 $550.6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 的大比表面积提供了大量的活性位点,从而可以提高电化学反应速率,进而增强锂空气电池的倍率性能。此外,均匀分布的 Ir 纳米颗粒可以显著降低充电过电位并改善了锂空气电池的循环稳定性。

7.5.3 金属氧化物

Zhao 等人通过简单水热法成功合成出海胆形状的 $\text{NiO}-\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 微球,以 100 mA g^{-1} 的电流密度进行充放电时,容量可达到 $9231/8349\text{ mAh g}^{-1}$,以 500 mA g^{-1} 的电流密度进行充放电时,容量可达 $3711/2254\text{ mAh g}^{-1}$,表现出较好的倍率性能,在电流密度为 100 mA g^{-1} 且截止容量为 600 mAh g^{-1} 时,可稳定工作 80 个循环。这种优异的电催化性能源于 $\text{NiO}-\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 的独特海胆状结构。它可以促进循环过程中氧气传输和电荷传输,并为 Li_2O_2 的沉积和分解提供足够的反应位点和场所。Zhang 等人将 $\text{CoO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒锚定在氮掺杂碳球上,并将其作为锂空气电池的阴极材料。结果显示该电池具有较高的催化性能,在电流密度为 300 mA g^{-1} 时可获得 24265 mAh g^{-1} 的超高放电容量,在 1000 mA g^{-1} 的电流密度下的比容量可达 3622 mAh g^{-1} 。截止容量为 $500\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,应用 $\text{N}-\text{HC}@ \text{CoO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 电极的电池可以达到 112 次以上的循环。这是由于氮掺杂的空心碳球不仅确保了用于容纳 Li_2O_2 放电产物的超高比表面积,而且还提供了更多

的反应活性位点。负载在氮掺杂空心碳球表面的 $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ 纳米粒子可以有效地催化蠕虫状 Li_2O_2 的形成和分解。Qiao 等人通过牺牲模板法制备出具有多孔壁的新型 3D 空心 $\alpha\text{-MnO}_2$ 骨架($3\text{D}\alpha\text{-MnO}_2$)，并将其应用于锂空气电池阴极材料，结果显示在 100 mA g^{-1} 的电流密度下实现了 8583mAh g^{-1} 的高比容量，在 300 mA g^{-1} 下具有 6311mAh g^{-1} 的优异比容量，并且在 200 mA g^{-1} 的电流密度下具有 170 个循环的良好循环稳定性。这是由于独特的 3D 空心骨架结构为锂空气电池提供了一些特有的性能，包括 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的固有高催化活性，三维 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线在 3D 骨架上的催化活性位点，以及连续空心网络和丰富的孔隙度，这些特性都有利于放电产物的储存聚集和氧扩散

7.5.4 金属硫化物

Long 等人以硝酸铜、硝酸钴等为原料，采用一步水热法，直接在泡沫镍上生长出 CuCo_2S_4 ，将其应用于锂空气电池正极，在电流密度为 100 mA g^{-1} 时，电池比容量可达 9673mAh g^{-1} ，并且在电流密度为 200 mA g^{-1} 且截止容量为 500mAh g^{-1} 时，电池可稳定工作 164 个循环而没有严重极化，表明该电池具有优异的循环性能。进一步研究发现，性能提升主要来自于以下几个方面：1) CuCo_2S_4 纳米片的独特阵列结构可以促进气体扩散并同时保持足够的氧浓度和电解质浸入；2) $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{Ni}$ 的大表面积可为 ORR 和 OER 反应提供丰富的催化位点，并为容纳放电产物提供充足的空间；3) CuCo_2S_4 纳米片的均匀分布可以有效地减轻电池充放电期间的体积变化。Yin 等人报道了在导电碳纸上包覆 $\text{NiCo}_2\text{S}_4@ \text{NiO}$ 核-壳阵列 3D 分层异质结构作为锂空气电池的自支撑阴极，表现出较低过电位 0.88 V ，以及优异的倍率性能和循环性能。独特的分层阵列结构可以构建用于氧扩散和电解质浸渍的多维通道。 NiCo_2S_4 和 NiO 之间的内置界面电位可以显著增强界面电荷转移动力学。根据密度泛函理论计算， NiCo_2S_4 和 NiO 固有的 Li_2O_2 亲和特性对促进大颗粒 Li_2O_2 的形成具有重要的协同作用，有利于构建低阻抗 Li_2O_2 /阴极接触界面。Kim 等人通过原位液相氧化还原嵌入和剥离的方法，将 1T-MoS_2 与功能化的碳纳米管(CNT) 杂化，作为不含粘结剂的自支撑空气电极。结果表明其具有优异的电化学性能，在 200 mA g^{-1} 的电流密度、 500 mAh g^{-1} 的截止容量条件下可以稳定循环 100 圈。

7.5.5 金属碳化物

Gao 等人通过对 $\text{WO}_3@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ 的原位裂解还原，制备出超薄 N 掺杂的缺陷碳层包封的 W_2C 杂化物($\text{W}_2\text{C}@ \text{NC}$)，并将其应用于锂空气电池的正极催化剂。结果显示这种催化剂不仅对 ORR 和 OER 有高活性，而且对不需要的副产物 Li_2CO_3 的分解也显示出高活性。应用 $\text{W}_2\text{C}@ \text{NC}$ 的锂空气电池显示出更高的初始容量，更低的过电位和更长的循环寿命，这很大程度上归因于超细 W_2C 纳米粒子和几乎单层 N 掺杂碳的协同效应。Liu 等人开发了一种基于 TiC 的碳基阴极，独立的 TiC 纳米线阵列阴极原位生长在碳织物上，覆盖其暴露的表面。与没有 Ru 改性的 TiC 纳米线阵列相比，通过与 Ru 纳米颗粒的沉积，TiC 纳米线阵列显示出增强的氧还原 / 进化活性和可循环性。

7.5.6 金属氮化物

Liao 等人报告了一种新型的 TiN 纳米棒阵列阴极，其制备方法是首先通过在碳纸(CP)上生长 TiN 纳米棒阵列，然后在 TiN 纳米棒上沉积 MnO_2 超薄片或 Ir 纳米粒子以形成良好的有序、三维(3D)和独立的结构阴极: $\text{TiN}@ \text{MnO}_2/ \text{CP}$ 和 $\text{TiN}@ \text{Ir}/ \text{CP}$ 。两种阴极都表现出良好的比容量和优异的循环稳定性。它们的放电比容量分别高达 2637 和 2530 mAh g^{-1} 。在 100mA g^{-1} 的电流密度下可以稳定循环 200 个圈。Choi 等人报道了以嵌段共聚物为模板，制备出具有 2D 六方结构的介孔氮化钛(m-TiN)，并将其作为锂空气电池的阴极催化剂。由于 TiN 具有良好排列的孔结构和良好的导电性，使电池拥有较好的可逆性，可以稳定循环 100 圈以上。Yang 等人通过原位化学气相沉积(CVD)制备活化的钴-氮掺杂的碳纳米管/碳纳米纤维复合物 (Co-N-CNT/CNF)，并将其作为锂空气电池正极。该电极的独特结构有助于氧气扩散和电解质渗透。同时，氮掺杂的碳纳米管/碳纳米纤维(N-CNT/CNF)和 Co/CoN_x 用作促进放电产物的形成 / 分解的反应位点。Co-N-CNT/CNF 阴极的锂空气电池在放电平台(2.81 V)和低电荷过电位(0.61 V)方面表现出优异的电化学性能。此外，锂空气电池还具有较高放电容量(在 100mA g^{-1} 下为 11512.4mAh g^{-1})，以及较长的循环寿命(130 个循环)。同时，Co-N-CNT/CNF 正极还具有优异的柔韧性，因此具有 Co-N-CNT/CNF 的组

装柔性电池可以在各种弯曲条件下正常工作并保持良好的容量保持率。

7.5.7 金属-有机骨架衍生材料

Shao 等报道了一种新型 Ru-金属-有机骨架(MOF)衍生的碳复合材料, 其特征在于在碳基质内实现 Ru 纳米颗粒立体的分布, 应用于锂空气电池的催化剂, 500 mA g⁻¹ 的电流密度下具有高达 800 圈(~107 天) 的稳定充电-放电循环, 以及较低的放电/电荷过电势(~0.2 /0.7 V vs Li) 。Wang 等人通过 3D 打印技术, 制备出含 Co 的自支撑多孔碳骨架结构的新型阴极材料。该新型材料具有良好的导电性和机械稳定性, 此外, 多孔骨架由在 Co-MOF 衍生的碳薄片和薄片内形成的中孔和微孔之间形成的丰富的微米尺寸的孔组成, 这些孔有利于 Li₂O₂ 颗粒的有效沉积和分解, 从而可以显著提高锂空气电池的充放电容量和循环性能。

锂空气电池因其超高的比容量而被广泛研究, 但是诸如电解液易分解、循环性能较差、倍率性能较差、库伦效率较低等问题依然没有从根本上解决。虽然目前已有大量材料被应用于正极催化剂, 但是其性能都不尽人意, 例如, 碳材料在电化学反应过程中本身不稳定, 容易发生各种各样的副反应; 贵金属催化剂催化性能强, 但是价格昂贵且容易导致电解液的分解; 金属氧化物价格低、获取简单, 但是导电性较差。锂空气电池极高的理论比容量显示出其在可再生新能源应用以及长续航里程电动汽车领域的广阔应用前景。发展至今, 锂空气电池仍然存在许多问题亟待解决, 距离其大规模商业化应用仍然有很长的路程要走, 在这个过程中, 高性能正极催化剂材料的研究和开发是关键。理想催化剂应具有低成本、高活性、高稳定性等特点, 对正极催化剂的研究可以从现有材料入手, 通过改进材料的制备方法和优化制备条件获得具有不同形貌、结构及成分的材料, 最终获得电化学性能优越的正极催化剂材料。

这些问题都制约了锂空气电池正极催化剂的商业化发展, 因此还需要在未来投入大量的研发工作。正因如此, 寻找高效稳定的正极催化剂成为了提高锂空气电池性能的关键。目前正极催化剂的研究主要从以下两点出发: (1) 构建纳米多孔结构提高反应位点的数量, 进而提升锂空气电池的倍率性能, 进一步增加放电产物的存储空间, 大幅提升锂空气电池的比容量; (2) 多种催化剂进行复合, 发挥其协同效应。相信在不久的将来, 锂空气电池必将因其各种优异性能, 得到更为

广泛的应用，改善人类的生活。