

● 光电化学材料与器件研究 栏目主持人: 陈 勇 刘继延

柔性储能器件的发展现状及展望

程 琦, 梁济元, 刘继延, 曹元成*

(江汉大学 光电化学材料与器件教育部重点实验室; 柔性显示材料与技术湖北省协同创新中心;
化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

摘要: 随着可穿戴、可弯曲、柔性的电子产品的发展, 能为其提供高能量、高功率的柔性储能器件得到越来越广泛的关注和研究, 以适应其在不同应用领域的需求。电极材料和电解质是决定柔性储能器件的关键因素之一。综述了目前电化学储能器件的柔性化发展趋势, 着重介绍了锂离子电池和超级电容器的柔性化的最新进展, 分析和概括了目前该领域存在的主要问题和可能的解决途径。最后从材料设计、结构优化、工艺改进等多个方面展望和分析了其未来发展方向。

关键词: 锂离子电池; 超级电容器; 柔性器件; 碳材料; 储能器件

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 1673-0143(2016)03-0197-08

DOI: 10.16389/j.cnki.cn42-1737/n.2016.03.001

Current Developments and Prospects of Flexible Energy Storing Devices

CHENG Qi, LIANG Jiyuan, LIU Jiyan, CAO Yuancheng*

(Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices, Ministry of Education; Flexible Display Materials and Technology Co-Innovation Centre of Hubei Province; School of Chemistry and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

Abstract: With the development of wearable, bendable and flexible electronic devices, the high energy and high power flexible energy storage devices attract more and more attention, which aims to match the requirements of different applications. Electrodes materials and electrolytes are the key components for the energy storage devices. Therefore, in this paper, the current developments regarding the chemical energy storage devices are introduced. At the same time, the recent developments of the flexible lithium batteries and super capacitors are emphasized, the main challenges and solutions are also analyzed and summarized. At last, the prospects focused on the improvements in material developments, device design, materials process and the possible future trends are addressed.

Keywords: lithium ion battery; supercapacitor; flexible device; carbon material; energy storage devices

收稿日期: 2016-04-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)(2015AA033406); 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(T201318); 武汉市应用基础研究计划项目(2015011701011593); 武汉市第4批黄鹤英才计划以及江汉大学科研启动基金(08010001)计划

作者简介: 程 琦(1989—), 男, 硕士生, 研究方向: 聚合物锂离子电池材料及器件。

*通讯作者: 曹元成(1979—), 男, 教授, 博士, 研究方向: 功能材料与器件。E-mail: yuancheng.cao@jhun.edu.cn

0 引言

移动互联网技术爆炸式发展推动了便携式个人电子产品的不断进步,智能手机、笔记本电脑、平板电脑不断更新换代,未来这些电子产品必将朝着小型化、柔性化、轻质化方向发展(图1)。发展柔性电子技术必须要发展与之适应的轻薄且柔性的新型电化学储能器件,常见的柔性储能器件也是现阶段研究最多的是柔性锂离子电池和柔性超级电容器。本文着重介绍锂离子电池和超级电容器在柔性化方面的最新进展和挑战。锂离子电池为高能量柔性储能提供核心部件。而超级电容器具有高功率密度,能瞬间大电流放电,快速充电,使用寿命长等优异性能,弥补了锂离子电池功率密度不高的缺点^[1-3]。



图1 柔性电子产品概念图

Fig. 1 Concept pictures of flexible electronic products

传统锂离子电池由活性物质、电解质以及隔膜构成。正负极活性物质添加粘结剂、导电剂后涂覆于集流体上,其充放电过程通过锂离子在正负极之间“嵌入-脱嵌”,然后通过集流体传输电流来进行工作。因此,锂离子电池又称为“摇椅电池”。

超级电容器可被视为悬浮在电解质中的两个电极板,在极板上加电,正极板吸引电解质中的负离子,负极板吸引正离子,实际上形成两个电容性存储层,被分离开的正离子在负极板附近,负离子在正极板附近。随着超级电容器放电,正、负极板上的电荷被外电路泄放,电解液的界面上的电荷相应减少。也就是说,超级电容器是通过极化电解质来储能。由于超级电容器在其储能的过程中并不发生化学反应,而且过程可逆,因而超级电容器可以反复充放电数10万次。由此可知,作为新型绿色储能器件具有功率密度高、充放电时间短、循环寿命长、工作温度范围宽等优势。

1 柔性锂离子电池

柔性锂离子电池是柔性电子产品的核心部件,能量密度较高,市场需求旺盛,具备较高的实用化前景。传统的锂离子电池中的电极材料通常包括活性材料、粘合剂和导电添加剂。然而,这些电极材料在机械变形中容易从柔性基板上分离。因此,用于传统锂离子电池的电极材料设计不适用于柔性电池。柔性锂离子电池(图2)发展主要集中于开发具有优异电化学性能和较高力学性能的纳米电极材料及设计构造合适的电池结构。虽然锂离子电池具有高容量,但与超级电容器相比,它们的充放电性能较差。因此,探索结合良好的柔韧性、优异的导电性、高容量和循环稳定性的高效电极材料是目前面临的一个重要挑战^[4-6]。



图2 柔性锂离子电池示意图

Fig. 2 Schematic diagram of flexible lithium ion battery

1.1 柔性电极材料

总的来说,柔性电化学储能材料需要兼顾机械柔性和导电柔性^[7],柔性储能不仅需要整体能够对外场柔性的响应,还需要承受电池、电容器在充放电过程中的体积变化,即电极在机械、电化学变化的基元材料操作柔性^[8]。因传统金属集流体铜箔、铝箔柔性差,活性物质与金属界面结合力不强,如若设计成柔性电池,多次折叠弯曲后,活性物质的脱落将导致电池电化学性能的恶化。因此,柔性锂离子电池的研究主要集中于柔性电极。目前用于柔性锂离子电池研究的材料主要有石墨烯、碳纳米管(CNTs)、纤维素膜或织物及其他低维度纳米材料和复合物^[9]。

目前用于柔性锂离子电池的主要是一些新型碳基材料,这些材料密度更低,以碳基材料为导电骨架可以使锂离子电池的电化学性能大幅度提高。随着各种新型碳材料的合成和发现,锂离子储能器件在能量密度、超薄、超轻、柔性等方面的发展更具有商业化前景。新型的碳材料在柔性储能器件中发挥了多方面作用:(1)优异导电性能和机械性能,作为电子传输通道和柔性骨架;(2)碳材料的易加工性能能保证纳米结构有效设计和构造,使得电化学性能得到了显著改变^[10]。

通常石墨烯、CNTs构建柔性锂离子电池电极有如下方式:(1)借助高分子材料、纸张、纺织布提供柔性骨架,石墨烯、CNTs作为活性材料附着在骨架上^[11];(2)石墨烯、CNTs有序自组装形成柔性电极;(3)活性物质与导电性能优异的材料,通过抽滤制备柔性电极;(4)用石墨烯或CNTs制备柔性基底取代传统的铜箔和铝箔作为集流体,并承载活性粉体物质来获得可弯曲的柔性电极^[12-13]。

此外,研究者还开展了将石墨、CNTs、石墨烯等加入纤维素或织物中形成导电膜并在其上沉积活性物质的柔性电极的研究(图3),所得的电池展示了一定柔性。在纳米活性材料表面包覆导电涂层如 Co_3O_4 纳米线包覆Au,Si纳米线包覆碳等作为柔性电极也可展示其良好的性能^[14-15]。

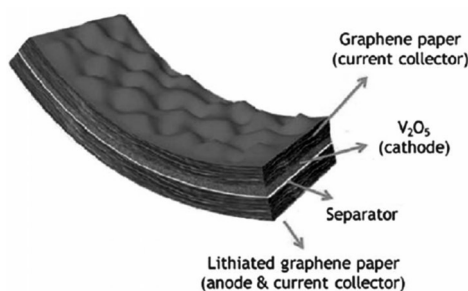


图3 导电碳纸为基底的柔性电池结构示意图

Fig. 3 Flexible cell structure diagram with conductive carbon paper as substrate

最近,中科院金属研究所沈阳材料科学国家实验室在前期制备出具有三维连通网络结构的石墨烯泡沫的基础上,利用该材料作为高导电的柔性集流体,制备出可快速充放电的柔性锂离子电池。这种采用石墨烯网络取代传统金属集流体的方法,可以有效地降低电极中非活性物质如粘结剂、导电剂的比例,同时多孔结构为锂离子和电子提供快速扩散通道,提高了迁移率,从而实现电极材料的快速充放电功能。当然也为锂离子电池的设计和制备提出了一种新颖的思路,具有潜在的实用价值^[16]。

1.2 固态电解质材料

在锂离子电池组件中,电解质是电池的关键材料之一。基于液态电解质的锂离子电池在大功率连续放电过程中,局部温度升高引起负极电解质界面SEI膜分解并释放热量,从而引发有机电解质等物质分解成挥发性气体导致电池内压增大而爆炸和隔膜融化导致正负极短路。此外,液态电解质还存在比能量低、易腐蚀电极材料、设计组装困难等缺点,在电池三维尺寸设计和应用领域方面还存在一定的局限。因此,开发安全的锂离子电池化学器件,避免使用可自由流动的电解质溶液,克服液态电解质体系的缺点,是提高锂离子电池应用范围和安全性能的一个趋势。

聚合物锂离子电池和常规电池的差别在电解质上。在20世纪70年代最初的设计中,采用了固态聚合物电解质,即用聚合物电解质取代了传统的液态有机电解质。这类电解质不能导通电子但是可以让离子交换。用固态电解质制备的电池结构中不含液态电解质,其结构更加简单,使得设计组装简化,提高了电池的机械强度和安全性,并且能够制造成超薄的几何外形,例如单个电池的厚度可以薄到1 mm,而且可以根据电子设备的尺寸来自由设计电池的形状和大小^[17]。聚合物电解质由于具有很好的可塑性

和柔性,还能避免使用液态电解质,而且具有电化学稳定性和安全性,因而用聚合物电解质替代液态有机电解质被认为是柔性化发展的有效方案之一。

1.3 柔性聚合物材料

锂离子电池组件中只要使用了一种聚合物便可称为聚合物锂离子电池,目前市场上成熟的产品多为聚合物锂离子电池。随着导电聚合物材料的发展,目前锂离子电池有朝全聚合物方向发展的趋势,如塑料锂离子电池^[18]。

一般来讲,可根据氧化反应把电极材料分成3类:N-型电极,即反应介于中性和负电性;p-型,即反应介于中性与正电荷之间;双电性电极D-型,即同时具有氧化性和还原性的电极材料。具有这3种功能团的聚合物通过加工和组装就具有开发全塑料锂离子电池的潜力(图4)^[19]。塑料锂离子电池在柔性化和可调控性方面具有优势。

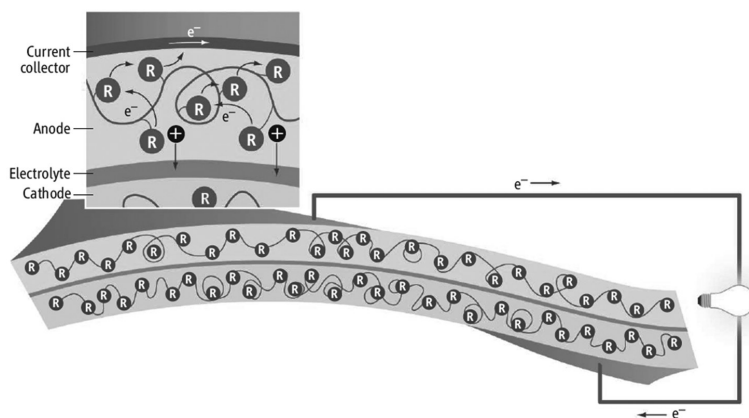


图4 全聚合物柔性锂离子电池示意图

Fig. 4 Bendable polymer lithium ion battery

RO等制备了基于PDMS薄片的柔性锂离子电池原型(图5)。该原型电池采用了钴酸锂作为正极材料,固态锂磷氧氮电解质和锂金属片负极,再加上一层保护性PDMS高分子层作为基底。此种电池由于活性物质含量较低,其能力密度和容量偏低。如果能在电池厚度和能量密度上有所提升,该类电池有望实际应用^[20-21]。

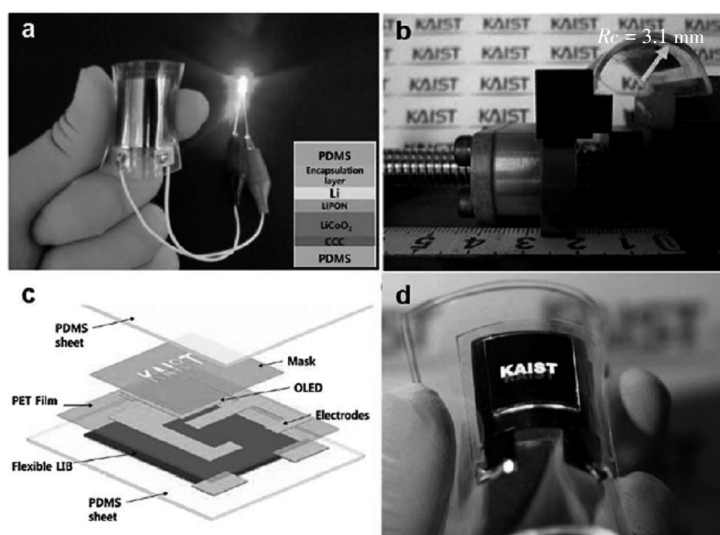


图5 基于聚合物基底的可弯曲聚合物锂离子电池^[21]

Fig. 5 Bendable polymer lithium ion battery based on polymer substrate^[21]

XU等^[22]制备了基于硅橡胶材质的锂离子电池(图6),其拉伸长度可以达到原尺寸的3倍,而且不丧失储能功能。在该原型电池中,聚合物电解质和弹性电极材料依次组装在弹性硅胶基底上从而实现其柔性和延展性。

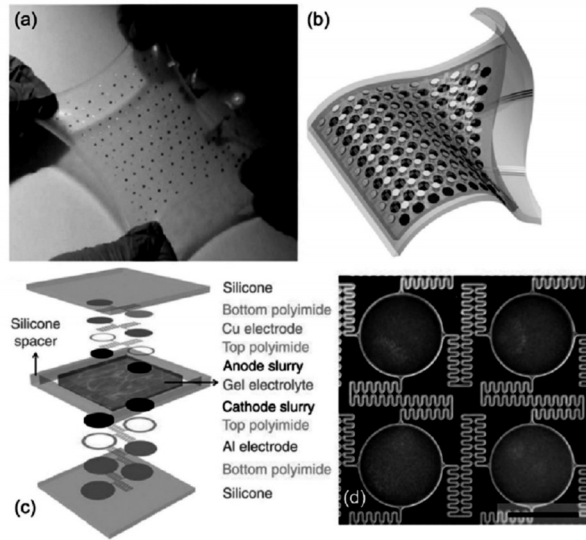


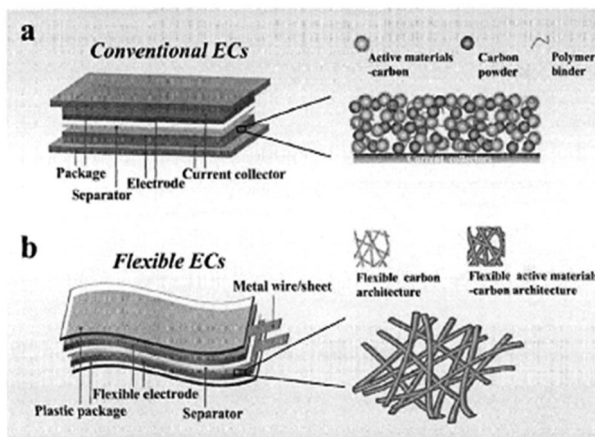
图6 基于硅橡胶基底的柔性锂离子电池示意图

Fig. 6 Structure display of flexible lithium ion battery based on silicone

2 柔性超级电容器材料

超级电容器又叫电化学电容器,包括双电层电容器、赝电容器和混合电容器。作为电化学能源存储领域的前沿研究方向之一,超级电容器不仅能够解决电池功率密度低、电解电容器能量密度不高的问题,而且有望作为新一代的能量与功率源,与电子器件直接融合集成。目前,在全球范围内,对超级电容器的研究尚处于起步阶段,但由于其发展潜力,被认为是一种极具前景的能源器件。超级电容器作为化学储能器件是目前功率密度最高的二次化学储能器件,其大功率放电尤其适用于电动汽车的负载均衡装置。

柔性超级电容器一般由柔性包装、柔性正负电极、电解质和隔膜组成。其中两个重要部分:一个是柔性电极材料,另一个是固态电解质。目前柔性电极作为其中最关键部件常常由自支撑的碳基材料来担当,主要是基于碳纤维、碳纳米管、石墨烯等制备的复合电极材料,它们既是电极的一部分又充当着集流体的角色。对比传统的超级电容器,自支撑的柔性碳基骨架可以取代传统金属集流体,通过选择不同的碳基材料便可以实现电极中孔洞大小和孔隙率的可控,保证电解液离子的快速扩散;另外,活性物质可以直接生长在碳基骨架上,实现电子在电极中无间断的传输。因此,这种设计有望获得优良的电化学性能(图7)^[23-24]。



a. 传统超级电容器; b. 柔性超级电容器

图7 柔性超级电容器的结构图

Fig. 7 Structure diagram of flexible super capacitor

碳材料最早应用于超级电容器,也是目前研究最为广泛的电极材料。自支撑碳基材料由于具有良好的导电性,优异的机械性能和柔韧性以及轻盈的质量使其成为柔性超级电容器的首选。目前研究最多的主要有石墨烯、碳纳米管、纤维素膜或织物及其他低维纳米材料。石墨烯具有较高的充放电效率和比容,并且可以获得高度柔性一体化的柔性电极。现在包括碳纤维、碳纳米管、石墨烯及它们的复合材料已经广泛应用于超级电容器。材料内部的空隙结构可提供电解液中离子的多路径扩散,从而提高超级电容器的比容量^[6,16],并以此来构建柔性储能器件。石墨烯已被证明是一种极具前景的高性能能源材料,不仅仍有很大的研究空间和突破的可能,而且有望较快实现其工业应用。

已有报道将石墨烯网状薄膜作为电极材料与胶体电解质组装成三明治结构的柔性超级电容器。经过电化学测试,以石墨烯网状薄膜为电极材料的柔性固态超级电容器的面积比电容达到 8 mF/cm^2 ,对应的质量比电容为 267 F/g 。针对不同的柔性基底进行了不同的变形测试,例如弯曲、卷曲、折纸、揉团等,变形后的比电容稳定,循环使用性能优异^[7]。

冯新亮教授课题组开发出一系列小型化、柔性化、平面化、高性能石墨烯微型超级电容器。此类石墨烯微型超级电容器能够充分利用石墨烯二维特征和器件的平面交叉构型,极大地缩短了电解液离子的传输距离,可获得充电或者放电速度比常规电容器快1000倍以上的新型储能器件,即有望在毫秒时间内完成对特定微器件充电。

新加坡南洋理工大学(NTU)、中国清华大学以及美国凯斯西储大学(CWRU)的研究者通过加热粘合微型石墨烯层与纳米碳管合成出了一种丝状纤维。据报告称,这种高密度混合纤维的电极表面积达到 $396\text{ m}^2/\text{g}$,可用于制造超级电容器。研究结果显示,这种新型材料的电容量达到了 300 F/cm^2 ,且其体积能量密度为 6.3 uW/mm^3 。这意味着,新研发出的超级电容器能够比得上一个 4 V 、 5 mA 的薄膜锂离子电池。

3 柔性化面临的挑战

发展柔性锂离子电池和柔性超级电容器主要障碍在于如何获得优异性能的电极,目前主要通过以碳纳米管、石墨烯为代表的新型碳材料制备柔性基体取代传统的铜箔和铝箔作为集流体,并承载粉体活性物质,来获得可弯折的柔性锂离子电池和超级电容器^[25-26]。

目前柔性储能器件是电化学储能器件领域热点的研究方向,大部分研究还是处于实验室初级阶段,要实现储能器件的柔性,当前主要通过制备柔性电极和柔性集流体,或者将活性材料与集流体进行一体化设计从而获得柔性储能器件。现在柔性储能器件仍处于研发初级阶段,距离商业化仍有相当长的距离。现有主要实际问题有:

(1)储能器件的活性物质均为粉体材料,如若反复弯折或突然剧烈弯折,一是容易导致粉体活性物质与石墨烯、碳纳米管等的分离,因此造成储能器件性能急剧下降或者“假死”;二是突然弯折导致其超出其形变区间后,产生不可逆的破坏。因此这些材料作为柔性电极,需要严格控制其形变区间^[27]。

(2)石墨烯薄膜虽然具有较高的嵌锂比容量和高的充放电速率,并且容易得到具有高度柔性的一体化柔性电极,但石墨烯薄膜直接作为可弯折柔性负极使用,也存在如下问题:①低库伦效率。②初期容量衰减快。一般经过十几次循环后,容量才逐渐稳定。③无电压平台及电压滞后。石墨烯负极材料除了在首次充放电过程中能形成固体电化学反应界面膜而存在约 0.7 V 电压平台外,不存在明显的电压平台^[28-29]。

(3)制作工艺。常规锂离子电池一般采用涂覆工艺,活性材料之间及活性材料与集流体之间靠黏结剂结合,其结合强度有限^[30-31]。

(4)柔性储能器件的能量密度和功率密度有待进一步提高,同时也要保证电化学性能稳定^[32]。

(5)如何有效封装有机电解液,避免柔性储能器件使用过程中漏液事故的发生^[33]。

(6)具有优异弯折稳定性柔性电极的制备和柔性储能器件的组装及弯折状态下稳定性的提高^[34]。特别是固态聚合物锂离子电池受制于其较差的导电性,内阻太高而无法提供当前通信设备所需要的高脉冲电流,无法驱动笔记本电脑的硬盘。

4 展望

未来柔性储能器件的发展可能会集中在以下几个方面:

(1)研发全新生产工艺,放弃常规集流体和液态电解质,发展新型柔性载体材料为活性物质,提供良好的柔性支撑和发展新型柔性固体电解质。特别是建立基于喷墨打印法和卷曲法的制备工艺,有望大大的促进柔性电池器件的发展^[35-36]。

(2)电极材料研究方向。通过添加其他元素对现有电极进一步改进,提高其电导率和电化学稳定性,或者开发新材料。发展新型的形貌和结构可控的石墨烯及其复合材料,同时可用其他类石墨烯纳米片(如 MnO_2 、 RuO_2 、 VS_2)材料来增加比容量和能量密度。

(3)电池结构和电极结构的重新设计。如层状叠加锂离子电池取代现如今方形和圆形的锂离子电池,线缆型锂离子电池和超级电容器。电极结构方面如纤维电极、互穿岛状结构、预置拉伸结构等设计。再者,对储能器件结构的整体优化需要兼顾电极、隔膜、电解液和基板之间的界面融合,优化高分辨率平面交叉电极结构和微电极主要几何参数,包括微电极的宽度、长度、数目和电极间隙^[37]。

(4)发展有机固态电解质,采用复合改性的办法对聚合物电解质进行修饰,寻找到离子迁移数高、力学性能好、安全性高、离子电导率高、与电极材料相容性好的聚合物电解质^[38]。

(5)深入理解化学原理和物理机制,探索结合良好、导电性能优异、高容量和循环稳定性的高效柔性电极材料。纳米材料如金属氧化物纳米线和碳材料(包括碳纳米管和石墨烯)有可能为构建柔性储能器件开辟一个更广阔的方向^[39]。

参考文献 (References)

- [1] 姚斌. 导电聚合物基柔性固态超级电容器的组装及性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2014.
- [2] 程玉青. 柔性染料敏化太阳能电池光阳极的制备[D]. 武汉:武汉理工大学,2014.
- [3] 王薇. PET基柔性太阳能电池薄膜电极的制备及其光电转换性能的研究[D]. 济南:山东大学,2014.
- [4] LEE S M, KIM J H, AHN J H. Graphene as a flexible electronic material: mechanical limitations by defect formation and efforts to overcome[J]. *Material Today*, 2015, 18 (6): 336-344.
- [5] LU X H, YU M H, WANG G M, et al. Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 2170-2181.
- [6] 梁骥, 闻雷, 成会明, 等. 碳材料在电化学储能中的应用[J]. *电化学*, 2015, 21(6): 505-517.
- [7] 闻雷, 陈静, 罗洪洋. 石墨烯在柔性锂电池中应用前景[J]. *科学通报*, 2015, 60(7): 630-644.
- [8] 刘芯言, 彭翊杰, 黄佳琦, 等. 碳纳米管在柔性储能器件中的应用进展[J]. *储能科学与技术*, 2013, 2(5): 433-449.
- [9] 胡经纬. 基于碳纳米管宏观膜的高性能可折叠锂电池研究[D]. 赣州:江西理工大学,2015.
- [10] LI N, CHEN Z, REN W, et al. Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 17360-17365.
- [11] GWON H, KIM H S, LEE K U, et al. Flexible energy storage devices based on graphene paper[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 1277-1283.
- [12] 李娜. 高功率柔性锂电池电极材料的制备及其性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2013.
- [13] 侯航. 纤维型与叉指型柔性超级电容器的电化学性能研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2014.
- [14] YAO M, OKUNO K, IWAKI T, et al. Long cycle-life $\text{LiFePO}_4/\text{Cu-Sn}$ lithium ion battery using foam-type three-dimensional current collector[J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 2077-2081.
- [15] YAO M, OKUNO K, IWAKI T, et al. LiFePO_4 based electrode using micro-porous current collector for high power lithium ion battery[J]. *J Power Sources*, 2007, 173: 545-549.
- [16] 徐岗岭, 陈成猛, 孔庆强, 等. 石墨烯泡沫的制备及柔性储能应用研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(2): 155-158.
- [17] NYHOLM L, NYSTROM G, MIHRANYAN A, et al. Toward flexible polymer and paper-based energy storage devices[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 3751-3769.
- [18] SONG Z P, ZHON H S. Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6: 2280-2301.
- [19] NISHIDE H, OYAZU K. Toward flexible batteries[J]. *Science*, 2008, 319: 737-738.
- [20] KOO M, PARK K I, LEE S H, et al. Bendable inorganic thin-film battery for fully flexible electronic systems[J]. *Nano Letters*,

- 2012, 12: 4810-4816.
- [21] RO KW, CHANG W J, KIM H, et al. Capillary electrochromatography and preconcentration of neutral compounds on PDMS microchips[J]. Springer Netherlands, 2002, 24(18): 590-592.
- [22] XU S, ZHANG Y H, CHO J, et al. Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems[J]. Nature Communications 4, 2013, 3(8): 1543.
- [23] XU S, ZHANG Y H, CHOI J, et al. Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1543.
- [24] 吴凌霞. 锰(钼)氧化物基柔性全固态超级电容器的设计及性能研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2015.
- [25] 陈万军. 3D石墨烯基复合电极柔性超级电容器的设计、制备和组装[D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
- [26] YU D S, QIAN Q H, LI W, et al. Emergence of fiber supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44: 647-662.
- [27] 管纪鹏. 静电纺丝法制备柔性锂电池负极材料及其性能研究[D]. 杭州: 杭州师范大学, 2015.
- [28] 刘春娜. 柔性电池研发进展[J]. 电源技术, 2014, 138(120): 2215-2216.
- [29] 吕少一, 傅峰, 王思群, 等. 纳米纤维素基导电复合材料研究进展[J]. 林业科学, 2015, 51(10): 117-125.
- [30] WANG X F, JIANG K, GUO S Z. Flexible fiber energy storage and integrated devices: recent progress and perspectives[J]. Materials Today, 2015, 18(5): 265-272.
- [31] ZHOU G M, LI F, CHEN H M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects[J]. Energy & Environment Science, 2013: 1307-1338.
- [32] BATES J B, DUDNEY N J, NEUDECKER B U E. Thin-film lithium and lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2000, 135: 33-45.
- [33] ZHONG C, DENG Y D, HU W B. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors[J]. Chem Soc Rev, 2015, 6(9): 71-75.
- [34] LU Q W, FANG J H, YANG J. Novel cross-linked copolymer gel electrolyte supported by hydrophilic polytetrafluoroethylene for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 449: 176-183.
- [35] TABERNA L, MITRA S, POIZOT P, et al. High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architected electrodes for lithium ion battery applications[J]. Nat Mater, 2006, 5: 567-573.
- [36] WHITEHEAD A H, SCHREIBER M. Current collectors for positive electrodes of lithium-based batteries[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152: 2105-2113.
- [37] CHEN Z P, REN W C, GAO L B, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. Nature Materials, 2011, 10(6): 424-428.
- [38] 于平平. 石墨烯/聚苯胺柔性复合材料的制备及其电化学性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- [39] ZHOU G M, LI F, CHEN H M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7: 1307-1338.

(责任编辑: 叶 冰)