特约评述

碳纳米管在柔性储能器件中的应用进展

刘芯言，彭翊杰，黄佳琦，张 强，魏 飞
（清华大学化学工程系，绿色反应工程与工艺北京市重点实验室，北京 100084）

摘 要：碳纳米管具有本征 sp^2 共价结构所带来的优异导电、导热及力学性能，并在锂电池、超级电容器等储能体系中具有广泛的应用前景。本文回顾了碳纳米管柔性储能的背景，介绍了碳纳米管优异的性能、独特的结构。这种一维的管状结构既可以作为柔性电极中的支撑骨架，也可以构建优越的长程导电网络，提供能源存储活性位点，进而提高柔性器件的性能。本文详细评述近年来碳纳米管在柔性超级电容器、锂离子电池、锂硫电池等能源存储元件应用中的一些最新进展和研究热点，其中柔性超级电容器、锂离子电池方面研究比较成熟，而锂硫电池尚在起步阶段，预期会取得快速进步。文章介绍了电极构建途径及性能评估方法，展示了碳纳米管基柔性储能器件的进展，并展望了其未来发展方向。

关键词：碳纳米管；锂离子电池；超级电容器；锂硫电池；柔性
doi：10.3969/j.issn.2095-4239.2013.05.001
中图分类号：TM 911.3 文献标志码：A 文章编号：2095-4239（2013）05-433-18

Carbon nanotubes for flexible energy storage devices—A review

LIU Xinyan，*PENG Hongjie*，*HUANG Jiaqi*，*ZHANG Qiang*，*WEI Fei*
（Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology，Department of Chemical Engineering，Tsinghua University，Beijing 100084，China）

Abstract：Carbon nanotubes have a one-dimensional tube-like structure with superior electrical and thermal conductivities, as well as mechanical strength. Such a structure makes it suitable for using as the backbone of flexible electrodes and long distance electrically conductive networks, and for creating high reactive surface area for overall performance. As a result, carbon nanotubes have attracted tremendous interest for due to numerous potential applications in the field of energy storage. This article reviews the work on the use of carbon nanotubes in flexible energy storage devices, covering supercapacitors, lithium ion batteries and lithium sulfur batteries. We will show that although there have been considerable amount of research on flexible supercapacitors and lithium ion batteries, little has been done on flexible lithium sulfur batteries. and rapid progress is expected to occur in the near future. In addition, we also briefly cover fabrication of flexible electrodes, and introduce criteria for evaluating electrode performance.

Key words：carbon nanotube；lithium ion battery；supercapacitor；lithium sulfur battery；flexible device

随着科技的不断进步，当今使用的各种便携个人电子产品，如数码相机、手机、笔记本电脑等，在不断更新换代。一方面，随着这些移动电子设备的不断小型化、轻量化，对新一代电池提出了“轻、薄、小”的要求。另一方面，电动车、混合动力车的快速发展以及风能、太阳能等新能源的发展也迫

收稿日期：2013-04-28；修改稿日期：2013-05-30。
基金项目：国家重点基础研究发展计划（973）项目（2011CB932602）。
第一作者：刘芯言（1991—），女，硕士研究生，研究方向为纳米碳基柔性电极的制备及其性能研究，E-mail：liuxinyan09@mails.tsinghua.edu.cn；
通讯联系人：张强，博士，副教授，研究方向为纳米材料化工与能源化学，E-mail: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn。

切地需要高能量密度、低成本的大型储能系统。在各种储能器件中，超级电容器功率密度较高，而锂电池则具有较高的能量密度，两类器件的性能都与电极材料的性质密切相关。纳米材料与纳米科技的迅速发展为提高储能器件性能提供了新思路[1]。随着个人电子产品市场需求的增长，电子衣服、柔性手机等概念的相继提出，轻质、柔性的薄层电池也逐渐走入了人们的视线[2]。为了更好地满足人们对于现代科技产品和高质量绿色生活的需求，发展具有高能量密度及高循环稳定性的轻质柔性储能器件势在必行[3-4]。

柔性的储能材料需要兼顾导电柔性及机械柔性。具体来讲，柔性储能不仅需要承受电池、电容器在充放电过程中的体积变化及电极的机械、电、化学变化的基元材料操作柔性，还需要器件整体能够具有对外场的柔性响应。在众多构建柔性基元材料（如高分子薄膜、纸、纤维、纳米碳等）中，碳材料是构建高性能柔性能源存储的关键。低维纳米碳，尤其是碳纳米管、石墨烯[5-6]是构建柔性电极的核心材料。碳纳米管（carbon nanotube，CNT）具有由石墨烯卷曲形成的一维管状纳米结构。碳纳米管中的碳原子之间以 sp^2 杂化方式键合，使得碳纳米管具有很高的杨氏模量，是一种具有高断裂强度的新材料。碳纳米管同时具有很高的电导率和热导率、优异的电化学性能、极佳的韧性以及化学可调的表面[7-8]，容易加工形成柔性薄膜/纸张[9-11]。因此，碳纳米管是一种先进的柔性储能材料[12]。随着碳纳米管批量制备技术日趋成熟，尤其是采用流化床化学气相沉积生长的方法可以大批量低成本地制备碳纳米管[13]，为碳纳米管用于储能产品提供了充分的物质保障。工业生产的碳纳米管可以加工形成导电浆料，广泛用于锂离子电极导电浆料，提高锂电池性能[8]。超顺排碳纳米管也可以进一步抽膜，获得导电薄膜，用于手机触摸屏[14]。

本文将对碳纳米管在柔性能源存储电极，尤其是锂离子电池和超级电容器领域的应用进展进行评述。首先比较柔性电极与普通电极的性能，然后介绍电极材料制备方法、评价电极性能，最后展望碳纳米管在柔性电极领域的应用。基于其它碳材料（如石墨烯）的柔性电极已有较好的研究进展综述[15]，在此不进行深入展开。

1 柔性电极的特点

传统的电极通常由电极材料粉末、黏结剂、导电剂及集流体等构成。相比传统电极材料，柔性电极材料具有优越的力学性能，即使在弯曲的情况下也能够正常工作。从电极材料组成来说，柔性电极不需采用金属集流体，克服了普通电极中通过加入黏结剂（如聚偏二氟乙烯，PVDF）将电极材料固定到集流体上易在电极弯曲情况下诱发活性材料脱离集流体的缺点[16]，见表 1。

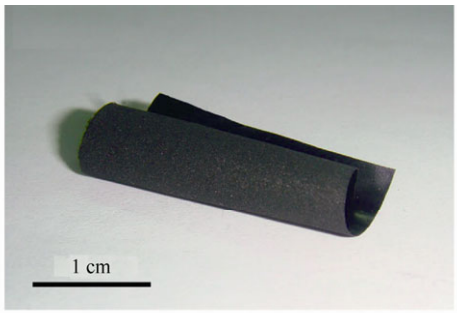
表 1 柔性电极与普通电极性能比较

Table 1 Comparison between flexible electrode and ordinary electrode

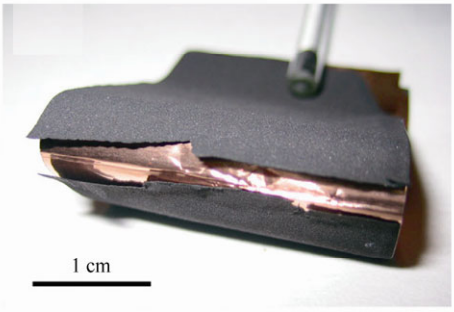
指标	普通电极	柔性电极
力学强度	低	高
是否可以弯曲	否	是
活性物质与集流体复合	不紧密	紧密
是否使用黏结剂	是	否
活性物质质量分数	低	高
电池能量密度	低	高

近期，Wang 等[4]以碳纳米管纸作为集流体制备了具有优异力学性能的柔性电极，见图 1(a)，柔性电极折叠后电极材料石墨仍然与碳纳米管纸紧密结合。而将活性材料石墨通过黏结剂固定在铜箔集流体上[图1(b)]形成普通电极时，由于电极材料与金属集流体间的相互作用力远远低于其与碳纳米管纸的相互作用，当电极被弯曲后，活性材料断裂并从铜箔上剥离。从图 1(c)、(d)提供的两种电极扫描电镜照片可以看出，活性材料与柔性碳纳米管纸复合良好，然而与铜箔间却存在约 2 μm 的间隙。该结果进一步证明了柔性电极相比普通电极具有更优越的柔软性和活性材料亲和性。此外，常用的金属集流体铜箔和铝箔抗腐蚀性差，在电池充放电过程中生成的部分放电产物或者电解质将刻蚀金属集流体，进而降低电极性能，阻碍电池的正常工作[17]。

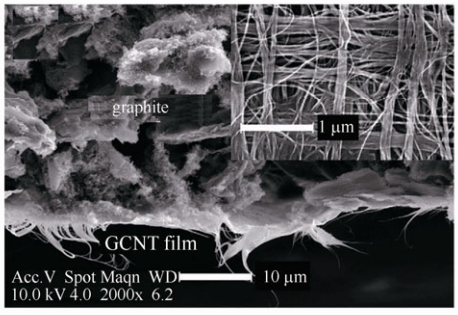
柔性电极除了省却金属集流体外，还避免了电极材料和集流体复合所需的黏结剂的使用。普通电极中采用的高分子黏结剂会明显阻碍离子在电极中的传输，降低整个电极的离子传输率，从而降低电极的容量[18]。同时，黏结剂还会减小活性物质的有效比表面积，加剧电极的极化现象[19]。柔性电极避免了黏结剂带来的一系列的负面影响，能进一步提升电池性能，具有重要的发展意义。



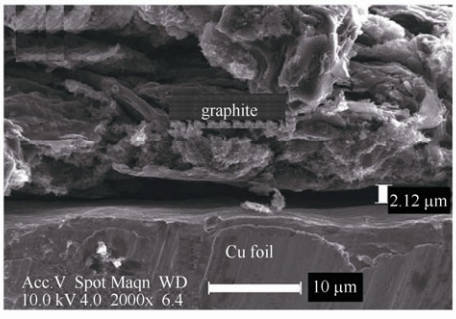
（a）以碳纳米管纸为集流体，载有石墨的高度柔性电极



（b）以铜箔为集流体，载有石墨的普通电极



（c）碳纳米管基石墨柔性电极的SEM照片



（d）负载石墨的铜箔的SEM照片

图 1　碳纳米管基石墨柔性电极与铜箔石墨电极对比[4]

Fig. 1　Comprison of a freestanding and highly flexible graphite electrode with a lightweight CNT current collector and a graphite-Cu electrode with the graphite layer detached from the Cu foil upon folding[4]

电池整体能量密度高是柔性电极“轻、薄”直观表现下的内在性能要求。如前文所提到的，构建普通电极的通常步骤是将导电剂、电极活性材料、黏结剂等混合搅拌制成导电浆料，再将其负载于金属集流体上[19]。然而黏结剂和金属集流体本身对于能量的储存并无贡献，同时还占据了电容/电池中相当一部分的质量和体积（如锂离子电池中，金属集流体在正极和负极中分别占大约 15%和 50%的质量）[20]。因此在电极中加入这两者不仅不会提高电极的容量，还会降低电池的整体容量。而柔性电极由于不需要额外加入黏结剂和集流体，有望实现单位质量、单位体积和单位面积上能量密度的共同提高。

柔性电极与普通电极的对照总结见表 1。可以看出，将碳纳米管引入到柔性电极中有望充分发挥活性材料的性能。但是，制备、加工、组装过程中存在很多困难，需要进一步的科学探索与技术攻关，发挥材料的储能潜力，促进柔性能源存储领域的发展。

2　构建碳纳米管基柔性电极的方法

碳纳米管作为一种典型的一维纳米材料构建二维/三维的柔性电极，其连续柔性基体来源有两种：一种是借助高分子、纸、纺织布提供柔性骨架，碳纳米管作为活性材料附着在柔性骨架上；另一种则是碳纳米管有序自组装形成柔性电极。鉴于两种基底加工方式的显著差异，下文对这两种方法分别论述。

2.1　碳纳米管/柔性基底复合物

碳纳米管具有很高的电导率，可以采用浸润、打印等方法，将碳纳米管附着于各类基底上，利用基底提供复合电极的力学性能，所附着的碳纳米管提供电化学储能活性。常见的基底材料，如高分子、纸、纺织布等，都可应用这类方法进行柔性电极的加工。

2.1.1　高分子基底

聚二甲基硅氧烷（PDMS）、聚酯（PET）等的高分子链本身就可以加工形成柔性基底，如果将碳纳米管均匀分散到这些高分子柔性基底上就形成了有效的柔性电极。如 Lee 等[12]将 CNT 与 PDMS 复合制得了兼有高柔性和高容量的锂离子电极，如图 2 所示，通过相分离、碳纳米管混合、萃取、蒸发等步骤，可得到具有丰富孔容的 PDMS 与 CNT 的复合物。由于其具有多级孔道结构，离子传输阻力较小，因此锂离子容易在碳纳米管表面不断嵌入和脱嵌。PDMS 为该电极提供结构支撑骨架，保证其有较高的杨氏模量和断裂强度，而碳纳米管用于传输及储存锂离子，使该电极有稳定的电化学储能特性。

2.1.2 纸基底

普通的纸张是一种负载碳纳米管的理想基底，原材料来源广泛，是最廉价的电极基底。由植物纤维搭建的纸是一种有较高柔性的多孔材料。这些植物纤维本质上是由直径在几十纳米的微纤组合而成的[21]。正是基于这一多级结构，结合纸丰富的比表面积和可靠的柔性[22]，使得纸在电池领域的应用具有广泛前景。纸张的大批量工业生产已经发展得相当成熟，这为纸基底的柔性电池工业化提供可能。

Hu 等[23]用碳纳米管制成墨水并且将其负载在普通复印纸上制得电极。如图 3(a)、(b)所示，采用 Meyer 杆将碳纳米管分散后制成墨水刮涂在纸上，形成柔性纸电极。图 3(c)是普通复印纸的表面形貌，图 3(d)是刮涂碳纳米管墨水后的纸张表面形貌。可以看出，得益于纸张的多孔结构以及毛细作用力，碳纳米管在纸张的表面负载非常均匀，碳纳米管可有效提升纸张的电导率。相较于塑料或玻璃等与碳纳米管缺乏亲和力的材料，纸张作为基底有显著的优势。

2.1.3 纺织布基底

与纸张类似，纺织布也是一种多孔的柔性材料。由于构建两者的纤维种类以及构建方法不同，纸张和布作为柔性基底时其性能有差别。通常而言，纸张厚度较小，可将其视为柔性的二维导电媒介，而纺织布较厚，通常将其视为三维的导电媒介[24]。图 4 分别是纸张的 SEM 图片[图 4(a)、(b)]、纺织布的照片[图 4(c)]及其 SEM 图片[图 4(d)][21]。比较图 4（a）和（d）可见，纺织布比纸张有更多孔道，同时，

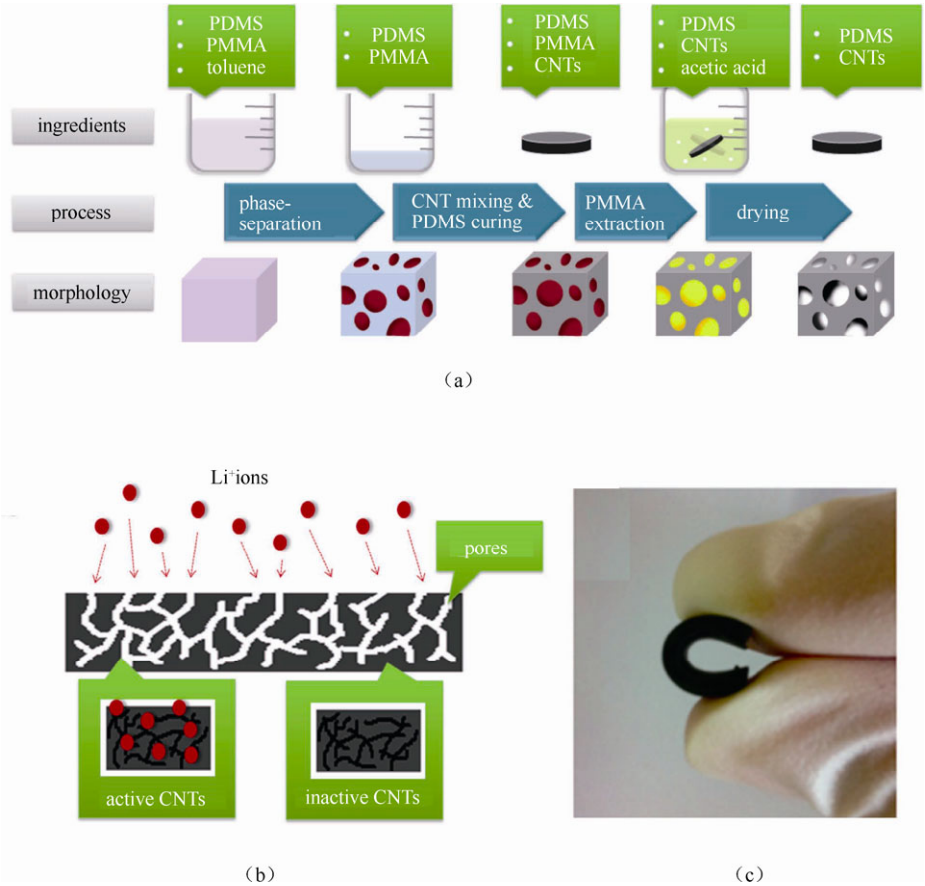
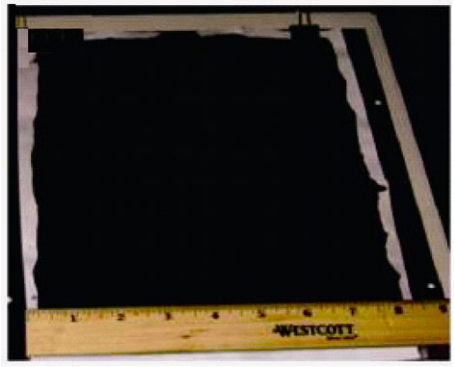


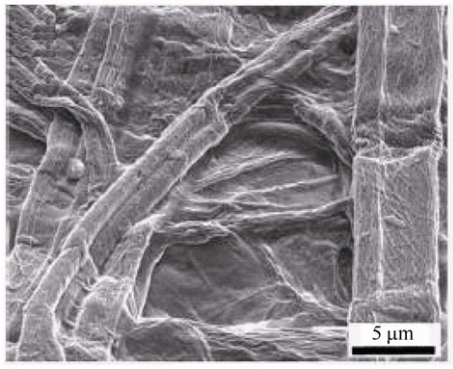
图 2 （a）构建多孔 PDMS-CNT 复合物的实验流程；（b）丰富的孔道结构促进锂离子和电解质浸润示意图；（c）具有良好力学性能的高柔性电极[12]

Fig. 2 (a) The procedure to fabricate the porous PDMS-CNT nanocomposites; (b) schematic representation of the PDMS-CNT nanocomposites with porous channels for the effective penetration of electrolytes and lithium ions; (c) an example of porous PDMS-CNT nanocomposites demonstrating high mechanical flexibility[12]

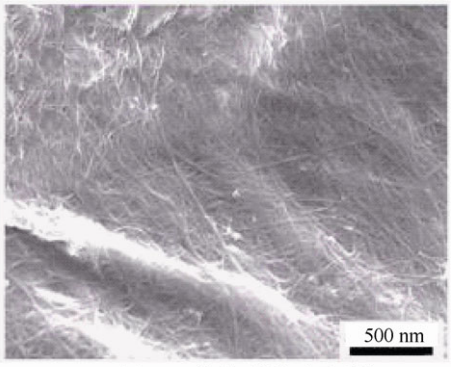
（a）用Meyer杆将碳纳米管墨水刮涂于复印纸上



（b）CNT负载后的导电纸，其电阻约为10 Ω/m²



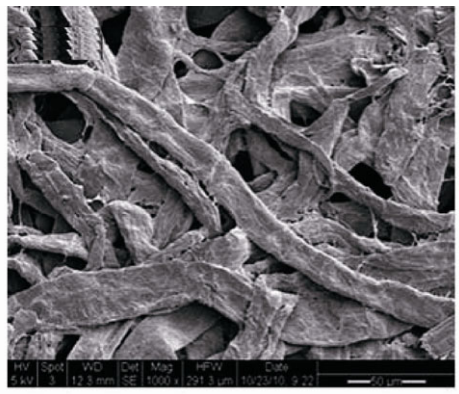
（c）CNT负载前纸张表面形貌



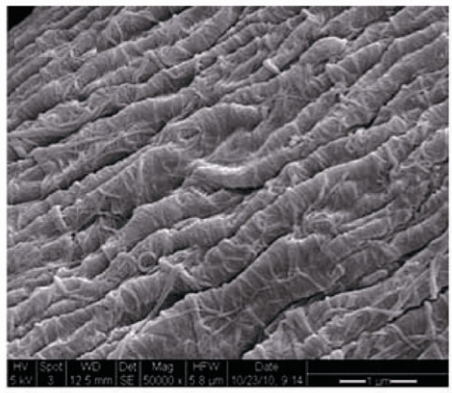
（d）CNT负载后纸张表面形貌

图 3　CNT 负载前后导电纸对比[23]

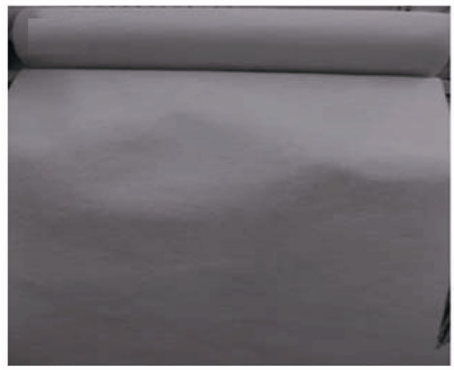
Fig. 3　Comprison of Xerox paper before and after CNT coating[23]



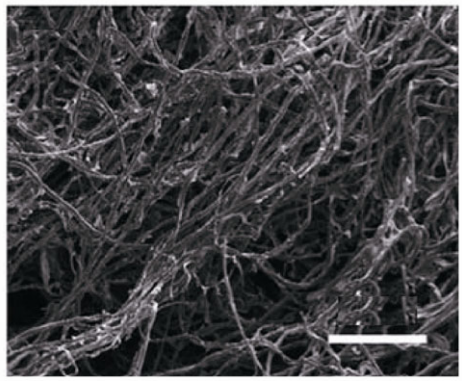
（a）由管径约为20 μm的纤维搭建形成的纸张SEM图



（b）纤维表面的高分辨SEM图



（c）厚度约为5 mm的纺织布



（d）纺织布表面的SEM图

图 4　纤维纸张和纺织布 SEM 图对比[21]

Fig. 4　SEM images of cellulose fiber surface and polgester textile[21]

在高温环境下纺织布的热稳定性比纸张更高，在水或者其它溶剂中其也具备更高的化学稳定性。

图 5(a)展示了一种制备纺织布基复合电极方法——采用浸染来负载碳纳米管分散液。从图 5(b)、(c)可见，在织布纤维外包覆了一层约 200 nm 厚的碳纳米管层。所得的织布电极可以任意弯折[图 5(d)]，同时图 5(e)的胶带剥离测试结果表明，碳纳米管墨水与纺织布基底结合紧密。该电极在水洗、热处理、酸碱处理后均能保持导电性基本不变[图 5(f)][21]。

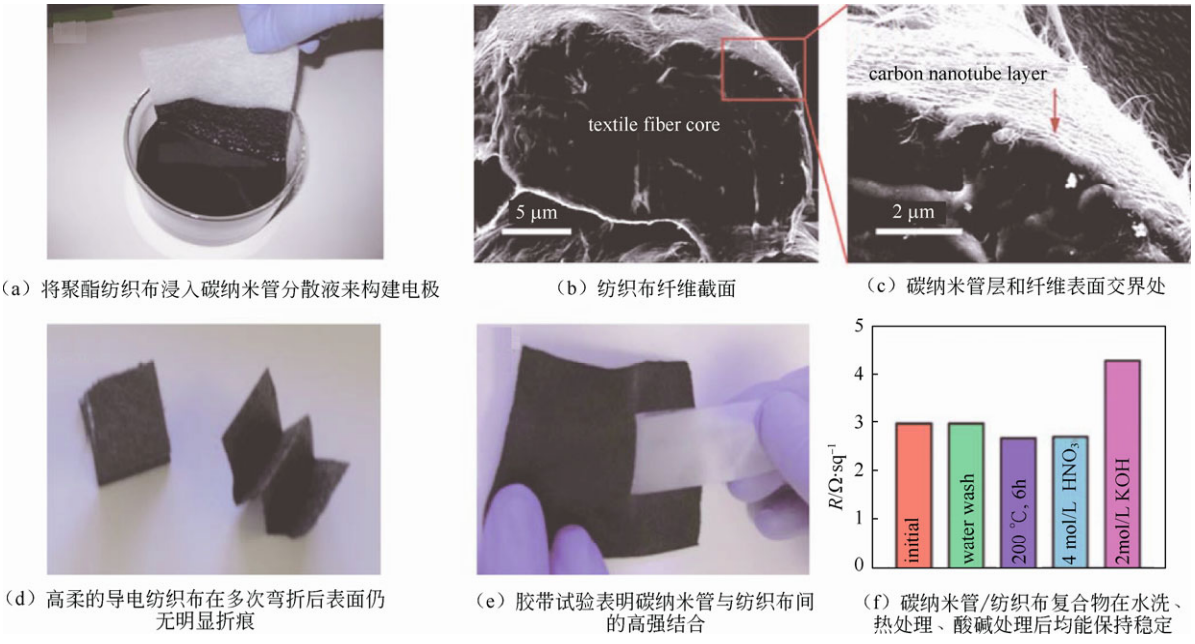
高分子、纸张或者纺织布可以成功地搭建柔性电极，并具有较好的力学性能，但是基底对于电极本身的容量并没有贡献，且增加了电极的质量，降低电池整体的容量，并有可能与电解液的反应。此外，碳纳米管和基底的界面相互作用，尤其是在充放电过程中如何保持稳固的界面仍然是一科学难题。

2.2 碳纳米管纸

为了提高活性物质在柔性电极中的质量，可以采用碳纳米管形成的纸直接作为基底。在这种电极结构设计中，碳纳米管既是构建导电网络的基元，也是整个电极的支撑骨架。

制备碳纳米管纸基柔性电极的通常流程涉及将碳纳米管分散后进行真空抽滤成膜，再进行干燥等一系列处理，最后制得碳纳米管纸。通过浸润等方法可以直接将活性物质负载在碳纳米管纸上，或者可先将合成活性物质的前体与碳纳米管纸复合，再进行活性物质的合成。如 Chen 等[25]制备了 TiO_2 纳米颗粒与碳纳米管纸的复合电极。如图 6 所示，将溶有 TiO_2 的油酸溶液滴在超长碳纳米管制得的碳纳米管纸上，经过后续加热蒸发得到所需柔性复合电极。油酸对碳纳米管的良好润湿性保证了该电极中活性物质的均匀包覆，如图 7(a)、(b)所示，外表面均匀负载 TiO_2 纳米颗粒的碳纳米管相互交联，形成了具有丰富介孔结构的柔性电极。从电极截面的扫描电镜照片可以看出[图7(c)]，碳纳米管在电极纵向上也实现了交叉搭接，为电极提供有效的离子通道和连续的导电网络，为其优越的电化学性能奠定了基础。

相较于前一种采用柔性基底的电极，这种在碳纳米管纸上负载活性物质组装的电极在质量和厚度方面都更有优势。但是，由纳米级碳纳米管相互搭接形成的碳纳米管纸并不能达到诸如纺织布等的机械强度，因此这类电极在力学性能方面稍逊一筹。此外，碳纳米管纸的构建对于碳纳米管的长径比、表面官能团化提出了很多技术要求，活性材料与碳纳米管之间的界面结合问题有待进一步深入研究。将碳纳米管先制备成纸再进行活性物质负载的制备方法有其本身的技术限制：为保证活性物质的均一负载，需要选用对碳纳米管有良好润湿的溶剂来溶



（a）将聚酯纺织布浸入碳纳米管分散液来构建电极　（b）纺织布纤维截面　（c）碳纳米管层和纤维表面交界处

（d）高柔的导电纺织布在多次弯折后表面仍无明显折痕　（e）胶带试验表明碳纳米管与纺织布间的高强结合　（f）碳纳米管/纺织布复合物在水洗、热处理、酸碱处理后均能保持稳定

图 5　采用浸染负载碳纳米管的纺织布基复合电极[21]

Fig. 5　A simple dyeing process for fabricating conductive textiles[21]

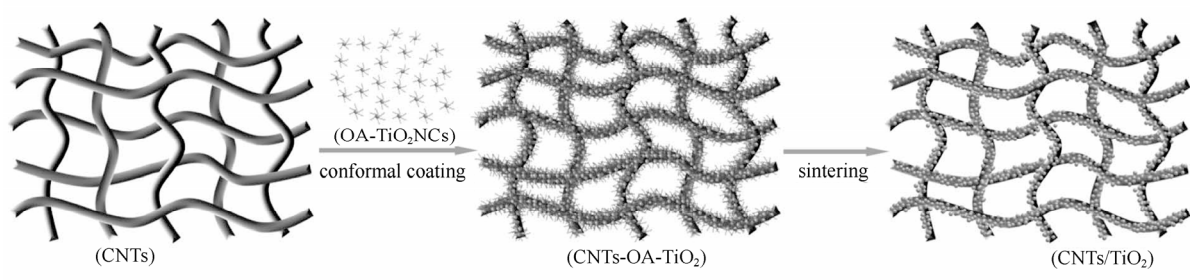


图 6　TiO_2 纳米颗粒与碳纳米管纸复合电极制备过程图示[25]

Fig. 6　Schematic of preparing binder-free high-rate electrodes through the formation of conformal TiO_2 nanocrystals (OA-TiO_2 NCs) coatings on a CNT scaffold followed by a sintering process that removes the capping agents on the NCs[25]

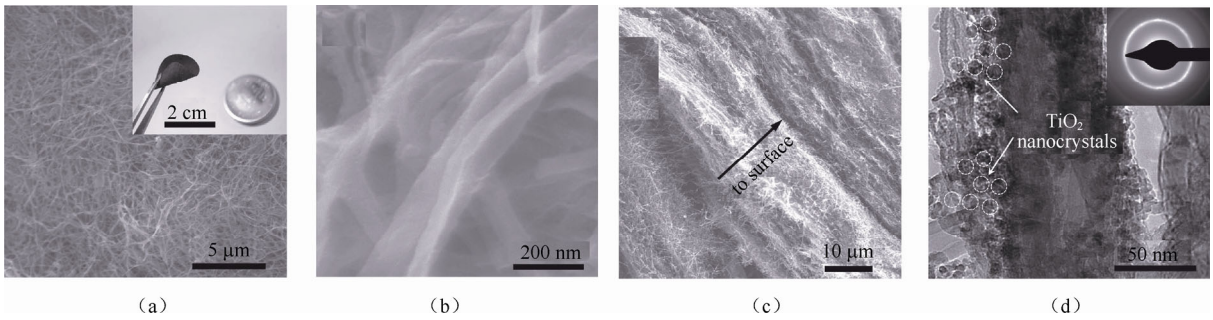


图 7　（a）表面包覆有 TiO_2 碳纳米管纸的低倍 SEM 照片（内图是柔性电极的数码照片）；（b）表面包覆有 TiO_2 碳纳米管纸的高倍 SEM 照片；（c）TiO_2/CNT 复合电极截面 SEM 照片；（d）包覆有 TiO_2 纳米颗粒的碳纳米管 TEM 照片[25]

Fig. 7　(a) Low magnification SEM image of a 3D CNT-NC electrode showing the CNT scaffold coated with TiO_2 NCs, Inset shows a digital photograph of a freestanding flexible CNT-NC electrode; (b) high-magnification SEM image confirming the conformal coating of NCs on CNT surface; (c) representative cross-sectional SEM image of the CNT-TiO_2 NC electrode; (d) TEM image showing TiO_2 NCs coated on CNTs[25]

解活性物质。润湿性能的差异可能会诱发活性物质分布不均，或者与碳纳米管导电网络接触不良等问题。因此，如果将碳纳米管与活性物质原位复合，就将有望解决这一技术瓶颈。

2.3　碳纳米管与活性物质原位复合

将合成活性物质的前体与碳纳米管共沉淀成膜，再由前体合成活性物质，该种原位复合的方法更能保证电极材料在导电骨架中的分散以及与离子通道的良好结合。

目前已有大量的研究将这种思路应用于多种多样的体系，如 $LiMn_2O_4$[26]、V_2O_5[27]、Fe_3O_4[28]、$LiFePO_4$[5]等体系都实现了这种原位复合的合成。Jia 等[27]采取原位合成的方法制得碳纳米管与 V_2O_5 复合的柔性电极。如图 8 所示，先将由碳纳米管制得的气凝胶与合成 V_2O_5 的前体搅拌混合，水热合成 V_2O_5，经过清洗过滤后得到 V_2O_5/CNT 宏观体复合物。这种原位合成方法的突出优点在于形成了 V_2O_5 纳米线和超长碳纳米管相互穿插交联的结构。图 9 是该电极的扫描电子显微镜照片，可看出在电极中，碳纳米管贯穿整个电极，构建了良好的长程导电网

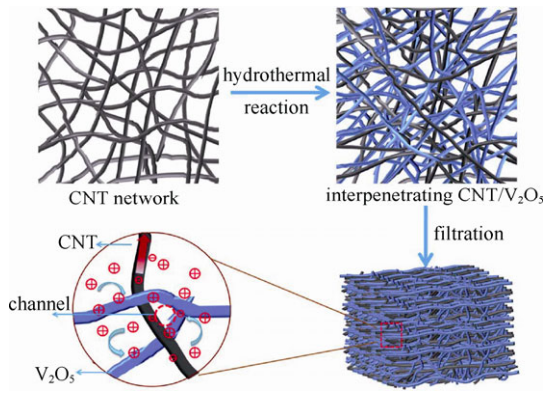


图 8　原位合成 V_2O_5 纳米线与超长碳纳米管交联网络过程示意图[27]

Fig. 8　Schematic of synthesis of the nanocomposites of ultra-long CNTs and V_2O_5 nanowires with an interpenetrative network structure[27]

络[图 9(a)]。V_2O_5 纳米线与其相互交叉编织，大大提高了电极的柔性[图 9(b)]。从图 9(c)中的应力-应变曲线可发现，无论是单纯的超长碳纳米管还是单纯的V_2O_5 纳米线组装成的膜都相对易碎，对应的断裂应力和断裂应变都较低。然而通过原位合成将两者编织在一起后，获得了强健的柔性电极。图 9(d)是该电极截面的扫描电镜照片，可见 V_2O_5 与 CNT 复合物呈现层层堆叠的结构，同时层间有碳纳米管和 V_2O_5 纳米线穿插联结，增强了层间作用力。利用这种方法获得的电极不仅具有高效的离子与电子通道，还具有稳健的力学性能。这对于提高电池的循环稳定性、倍率性能等都具有重要的科学意义。但是这种方法对于碳纳米管的来源和长径比等本征结构特征以及活性材料的体系有严格的要求，操作窗口很窄，使用的体系也非常有限。原位复合方法蕴含的材料化学原理比较复杂，如何有效地控制碳纳米管表面化学性质以及活性材料在碳纳米管表面的可靠沉积成为该技术的核心科学问题。

3 柔性电极性能评价

相比普通电极，柔性电极不仅需要评价其电化学储能行为，更重要的是还要兼顾其柔性性能相关的各种定量性能评价，进而指导含有柔性电极的柔性器件的设计。

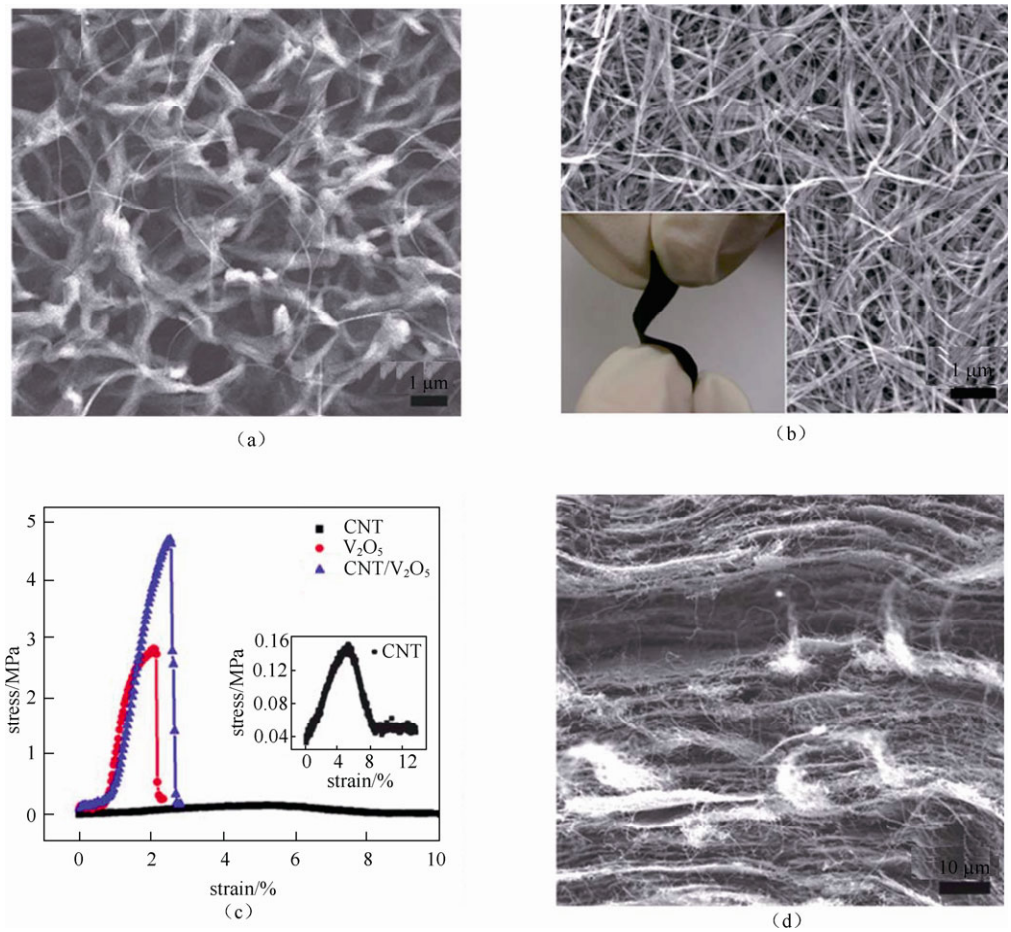


图 9 （a）V_2O_5 纳米线和超长碳纳米管交联的 SEM 图片；（b）电极表面的 SEM 图片（插图为长 3 cm 宽 1 cm 电极的光学照片）；（c）纯碳纳米管、纯 V_2O_5 纳米线和 CNT/V_2O_5 复合电极的应力-应变曲线；（d）CNT/V_2O_5 复合电极截面的 SEM 图片[27]

Fig. 9 (a) SEM image of V_2O_5 nanowire networks and CNTs penetrating through the networks; (b) SEM image of an electrode surface and a digital photograph of a flexible electrode with a dimension of 1 cm × 3 cm × 130 mm (inset); (c) stress-strain curves of free-standing electrodes of CNTs, pure V_2O_5 nanowires, and CNT/V_2O_5 composites; (d) crosssectional SEM image of the CNT/V_2O_5 composite electrode[27]

3.1　柔性性能

3.1.1　拉伸

拉伸实验是对柔性电极最常见的力学测量。通常的拉伸实验是指将负荷垂直作用于待测物截面，并使得该负荷通过待测物面中心的测试。通过测量施加的应力及其材料对应的应变可以得到一条应力-应变曲线，从而获得电极断裂时对应的应力以及杨氏模量。该测试反映了柔性电极的强度以及对于拉伸过程的动态响应过程。

Luo 等[29]将超长碳纳米管和 $LiCoO_2$ 复合制得柔性电极，并且通过调整超长阵列碳纳米管的含量来进一步优化电极的力学性能。图 10 是具有不同含量碳纳米管的复合电极力学性能测试，其强度随超长阵列碳纳米管含量增加而线性增强。加入超顺排碳纳米管的复合电极断裂形变几乎是普通电极的 2 倍。这说明超长阵列碳纳米管有效地提高了电极的力学强度。这种结构对于缓冲充放电过程中活性组分体积变化以及提高电极整体的循环性能均起到重要作用。

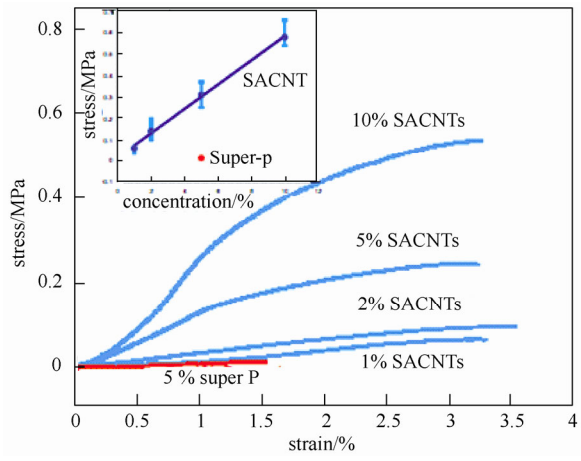


图 10　加入超顺排碳纳米管的柔性电极应力应变曲线[29]

Fig. 10　Mechanical properties of the binder-free $LiCoO_2$-SACNT composites and the $LiCoO_2$-Super P composite[29]

3.1.2　剪切

在垂直方向进行的拉伸实验可以评价柔性电极的断裂强度，而通过水平方向的剪切实验则可以获得含基底的复合电极中活性物质与基底界面间的作用强度。剪切应力是指平行于待测物平面产生的力，可作为界面间相互作用的一个重要评价指标。现在常用的测量方法是单搭接剪切测试，虽然其并不能完全代表剪切力，但整体实验过程简单，测试结果重复性高，且对评价界面间作用力有较高参考价值[30]。

常见的剪切测试如图 11(a)所示。固定集流体一端，并在电极材料一端用胶布施加剪切力，即可测得界面切应力随剪切位移的变化曲线。由于碳纳米管与石墨之间有更强的作用力，复合柔性电极的最大界面切应力远远大于石墨与铜箔复合的普通电极。同时，图 11(b)表明在剪切作用下，与碳纳米管复合的石墨电极断裂是由于石墨内部作用力小于石墨与碳纳米管之间界面作用力；而与铜箔复合的电极断裂则是由于石墨与铜箔的界面作用力过低，使得剥离下来的石墨层仍然保持完整性[4]。

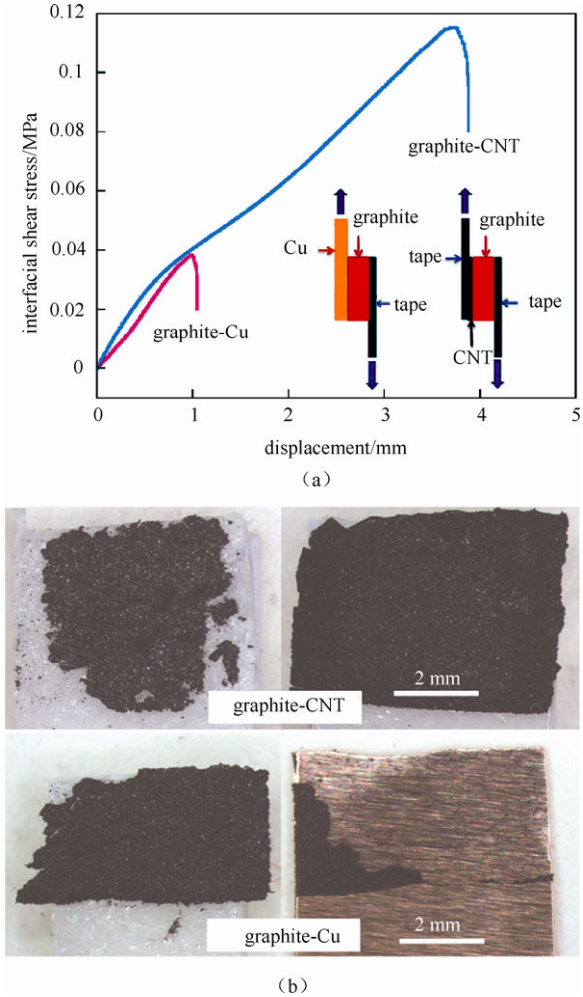


图 11　(a) 单搭接剪切实验简图和测试结果；(b) 分别基于碳纳米管纸和铜箔的石墨电极测试后的断裂界面[4]

Fig. 11　(a) Setup for the single-lap shear tests and the interfacial shear test results of the graphite-CNT and graphite-Cu electrodes; (b) fracture surfaces of the graphite-CNT and graphite-Cu electrodes. The graphite-CNT electrode fractured within the graphite layer and the graphite-Cu electrode failed at the weak graphite-Cu interface, demonstrating stronger adhesion at the graphite-CNT interface[4]

3.1.3 弯折

不同于普通柔性材料，柔性电极不仅要求材料本身能够弯曲，还需要该电极在弯曲等变形状态下仍能正常工作，因此对于柔性电极在弯折等非正常形态下的电学性能需要进一步的评估。常见的电学性能测量点可分为弯折过程中及弯折完成后，而测量变量则包括电池容量、电导率等多种电学参数。不同测量点获得的结果可反映柔性电极在不同工作形态下的性能：在弯折过程中同步测量电学参数的变化可以考量工作电极对于非正常状态的耐受情况；测量多次弯折-拉直后电极的电学性能可以反映电极经过弯折后的恢复能力。如此通过考量电极宏观上容量、电导率等电学性质的变化可以评估电极内微观导电网络的强健性。

例如，Li 等[5]制备出以 $LiFePO_4$ 为正极、$Li_4Ti_5O_{12}$ 为负极的柔性锂离子电池，图 12 是其在弯曲情况下的电学性能表征。可见该电池可任意弯折[图 12(a)]，且在弯折的情况下能够正常点亮 LED 灯[图12(b)]。图 12(c)、(d)表明电池在弯折与伸展的状态下，其容量和充放电电压平台几乎不发生变化，从而说明该电池有十分稳固的导电结构，因此其应在未来柔性电子设备（如电子衣服等）领域中有很高的应用价值。

3.2 储能性能

3.2.1 超级电容器

超级电容器在超高功率密度能量存储方面具有显著的技术优势。它具备优越的操作安全性能以及较长的工作寿命，已经在市场上有相当广泛的应用[31]。最简单的双电层电容器模型（EDLC）是将两个相隔一层离子导通电子绝缘薄膜的电极浸泡在电解质中。当在其中一个电极上加上电压时，另一个电极表面就会积累相应数量的电荷，从而形成双电层用于储能。单纯 EDLC 中的电荷存储是非感应电流式的，这意味着在充放电过程中电极和电解质界面处没有电荷转移，其能量以电荷吸附在固体表面形式储存。除此之外，表面带官能团的材料（如表面修饰或者官能团化的碳材料等）可能会与电解质发生快速可逆的电荷转移反应，产生赝电容，从而使得电容器在某个电压值表现出类似电池的具备氧化还原反应特征的特定尖峰[32]。当然，对轻质柔性高能量密度储能设备的市场需求也不断推动着柔性超级电容器的发展[33]。采用碳纳米管[34]、石墨烯薄膜[35]、石墨烯复合薄膜[36]等这些多孔纳米碳宏观体，本身就容易加工形成柔性电容。但是，目前性质稳定的碳纳米管、石墨烯供货渠道甚少，成本

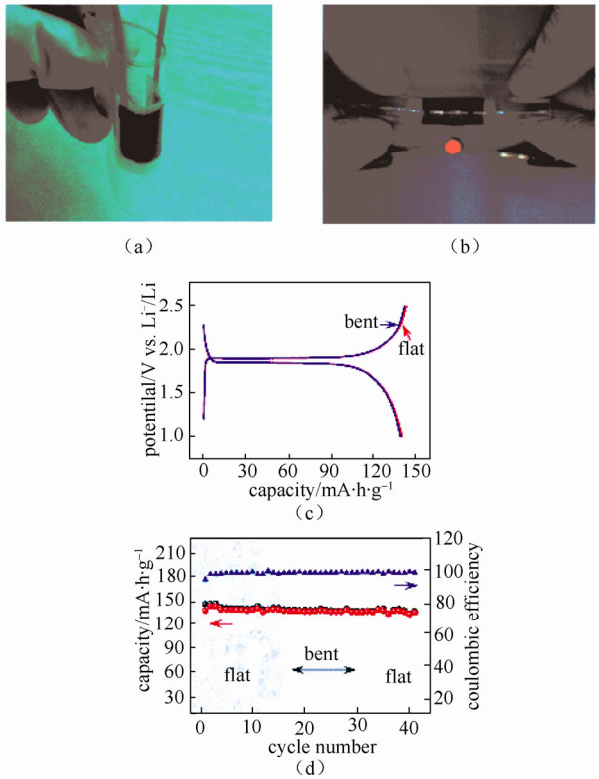


图 12 （a）被 PDMS 包裹的柔性电池数码照片；（b）弯折电池可正常点亮 LED 灯；（c）电池恒流充放电曲线；蓝线对应弯折状态，红线对应伸展状态；（d）在弯折和伸展状态下电池的循环性能[5]

Fig. 12 Characterization of a thin, lightweight, and flexible LTO/GF//LFP/GF full battery[5]; (a) photograph of a bent battery encapsulated by PDMS, showing its good flexibility; (b) lighting a red LED device under bending; (c) galvanostatic charging/discharging curves of the battery. Red and blue lines represent the asfabricated flat battery and the bent battery after repeatedly bending to a radius of 5 mm 20 times, respectively; (d) cyclic performance of the battery under flat and bent states

相对较高。引入粉末状高活性物质进入柔性骨架是提高性能的有效途径。在多种碳材料中，活性炭是目前电容器工业最广泛采用的材料。Xu 等[37]将长碳纳米管分散后再进行活性炭粉末的负载，制备了兼具高柔性和高容量的超级电容器[图 13(a)、(b)]。对比图 13(c)以乙炔黑作导电剂并加入黏结剂的普通电极和图 13(d)以长碳纳米管为导电骨架构建的柔性电极：当扫速较低时，两者的循环伏安曲线（CV）曲线均接近矩形。但随着扫速的增加，普通电极的 CV 曲线迅速变形为菱形，电化学行为偏离理想电容。而加入碳纳米管的柔性电极却表现出了优越的倍率性能，其 CV 曲线在高扫速下仍能保持初始形貌。加入碳纳米管的柔性电极同时也有更高的容量[图 13(e)]。从图 13(f)可以更直观的看出，随着扫

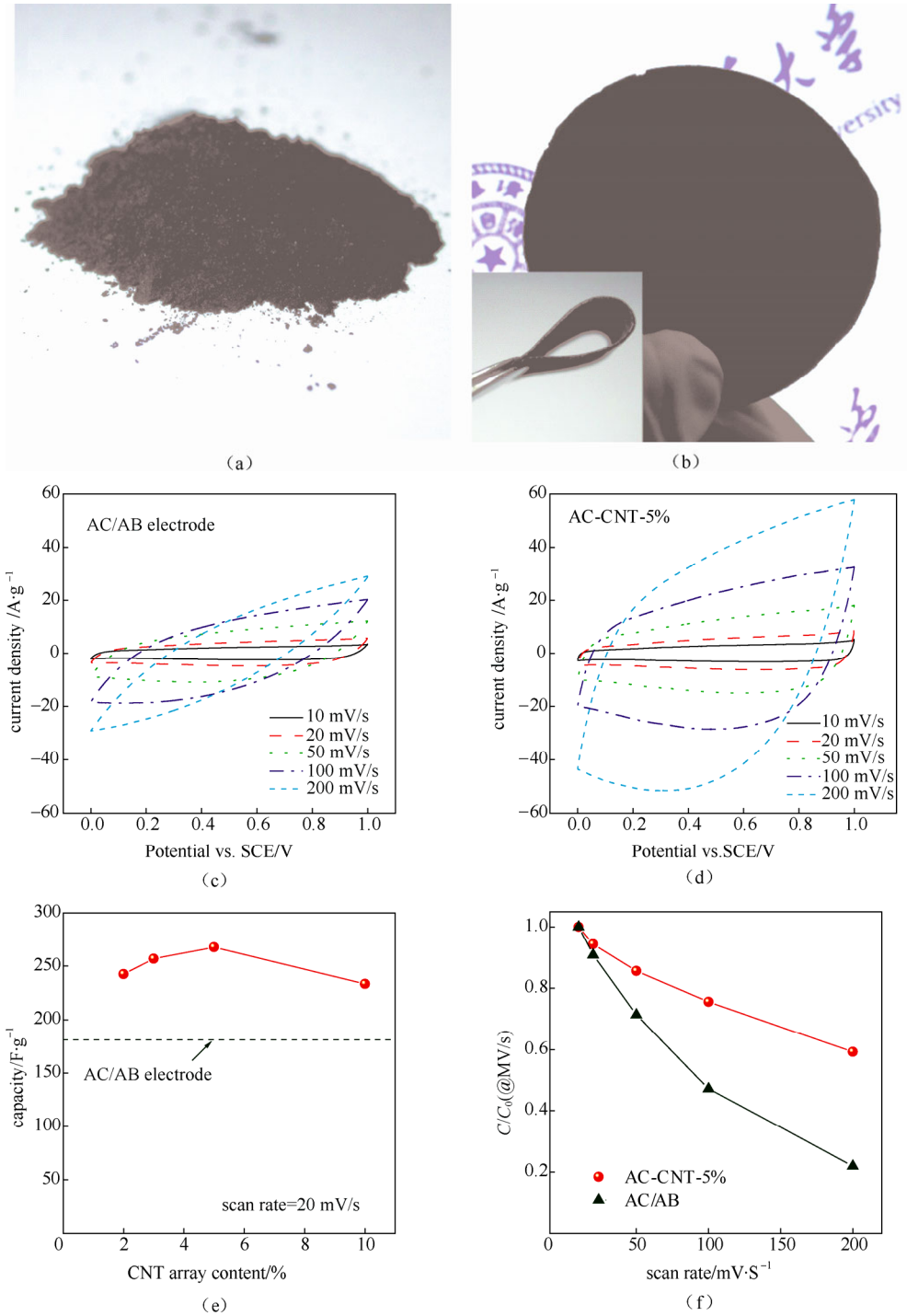


图 13　（a）活性炭（AC）粉以及（b）AC/CNT 复合柔性纸电极；（c）AC/AB 的 CV 曲线；（d）AC-CNT-5%电极在不同扫速下的 CV 曲线；（e）在扫速为 20 mV/s 时 AC/AB 电极与 AC/CNT 电极容量；（f）在 AC/AB 电极与 AC/CNT 电极中容量与扫速的关系[37]

Fig. 13　Macroscopic photographs of (a) AC powder and (b) AC-CNT-5% paper. The insert image shows the bending of the paper using a pair of tweezers, CV curves of (c) AC/AB and (d) AC-CNT-5% electrodes at different scan rates; (e) the specific capacity of the AC/AB electrode and AC/CNT composites at a scan rate of 20 mV/s; (f) the relationship between capacity and scan rates for AC/AB and AC-CNT-5% electrodes[37]

速的增加, 活性炭/碳纳米管复合电极容量下降比率远低于普通电极。通过优化长碳纳米管的加入量, 其可以体现出较好的电化学储能特性。

除碳材料外，具有高赝电容的聚苯胺（PANI）等导电高分子也是构建超级电容器的理想材料之一。而碳纳米管/聚苯胺（CNT/PANI）的复合电极由于兼具碳纳米管的高电导率特性和聚苯胺的高赝电容特性，近年来也成为学术界研究热点之一。Meng 等[38]以碳管纸为基底, 原位合成了 CNT/PANI 复合的柔性电极并将其应用在超级电容器中。由于该电极中碳纳米管纸形成的导电网络有很高的比表面积和电导率，同时碳管间接触电阻较小，因此该柔性电极能达到较高的容量[图 14(a)]。除这种传统意义上的片状电极外，碳纳米管在构建其它新型电极中也有广泛的应用。Cai 等[39]曾在束状阵列管外包覆聚苯胺制得了线状电极。这种电极不仅有很高的容量，还可以作为基本结构单元进一步编织制得具有多级结构的电容器[图 14(b)]。

将 MnO_2 及其它过渡金属氧化物等具有良好的赝电容特性的材料引入柔性导电基底也可以获得高性能柔性电容器。一般来讲，这些金属氧化物电导率较低，难以在高载量时体现其优异的容量特性。如果采用高电导率的碳纳米管构建长程导电网络，将有望充分发挥这种材料的特性。例如 Cheng 等[40]以石墨烯作为基底在其上原位负载 MnO_2，再与碳纳米管复合构建了具有良好电学性能的高柔性电极[图 15(a)]。除此之外，也可以引入其它基底以加强其力学性能，Zhang 等[41]以填充有碳纳米管和炭黑的乙烯-乙酸乙烯酯（EVA）为基底负载 MnO_2，也获得了高容量高稳定性的柔性电极[图 15(b)]。

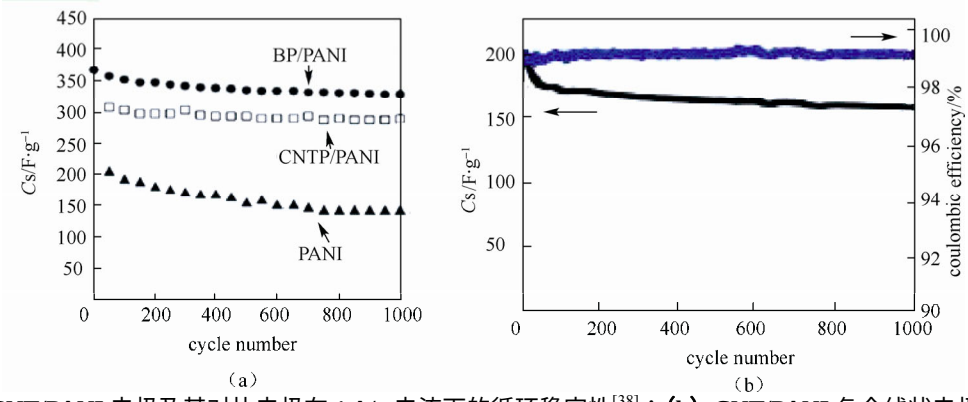


图 14 （a）CNT/PANI 电极及其对比电极在 1 A/g 电流下的循环稳定性[38]；（b）CNT/PANI 复合线状电极循环性能[39]

Fig. 14 (a) The electrochemical performances of CNT/PANI, cycle stability at 1 A/g[38]; (b) dependence of specific capacitance and Coulomb efficiency on cycle number of a supercapacitor based on a PANI weight percentage of 34%[39]

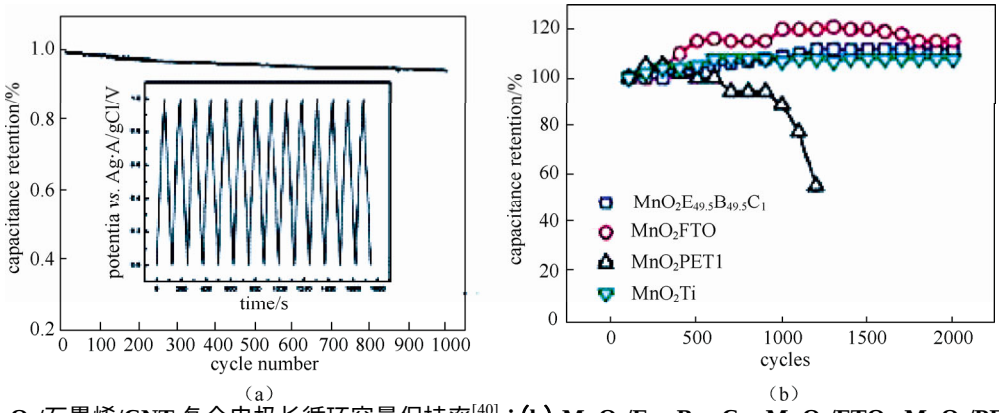


图 15 （a）MnO_2/石墨烯/CNT 复合电极长循环容量保持率[40]；（b）$MnO_2/E_{49.5}B_{49.5}C_1$、$MnO_2$/FTO、$MnO_2$/PETI、$MnO_2$/Ti 复合电极长循环容量保持率[41]

Fig. 15 (a) Capacitance retention of the film electrode at 4 A/g over 1000 cycles, the inset shows typical charge-discharge profile[40]; (b) cycle stability examined by repeated galvanostatic charge/discharge tests at a current density of 1.33 mA/cm^2 with the potential window ranging from 0 to 0.8 V of $MnO_2/E_{49.5}B_{49.5}C_1$, MnO_2/FTO, MnO_2/PETI, and MnO_2/Ti[41]

随着纳米碳材料的研究深入，基于 EDLC 以及赝电容为主的超级电容器储能研究取得显著进展，碳纳米管不仅可以有效贡献 EDLC，还可以作为导电骨架发挥赝电容活性物质的储能活性。但是如何有效构建复合柔性电极的方法论尚未建立，柔性电容性能的有效评价正在进行。通过科学研究和产业投入，柔性电容会逐渐形成产品，成为高功率柔性储能的核心元器件。

3.2.2　锂离子电池

在过去 10 年内，锂离子电池几乎垄断了如手机、笔记本电脑等电子设备的市场[42]。其工作原理基于锂离子的可逆“ 嵌入-脱嵌 ”过程。锂离子电池正是利用非液相电解质在正负极间的穿梭进行能量的存储和释放[43]。随着市场的不断发展，锂离子电池的能量密度和倍率性能仍需进一步提高[44]。构建柔性正/负极材料进而构建柔性锂离子电池对提高电池整体能量密度和缩短离子通道都大有裨益。石墨烯[45]、碳纳米管[2]都是构建柔性锂离子电池的有效导电骨架。Jia 等[26]构建了柔性 $LiMn_2O_4$ 正极材料以提高其倍率性能。图 16(a)的 CV 曲线上呈现两个明显峰位，说明锂离子可以有效的嵌入嵌出该柔性复合电极。图 16(b)的充放电曲线呈现两个明显的放电平台，与 CV 测试结果一致。图 16(c)是柔性电极与采用金属集流体的传统电极倍率性能的比较。在该柔性电极中导电网络与活性物质间有更强的相互作用力和更短的离子传输通道，因此在高电流下仍能有效充放电。而传统电极的粉体活性物质与金属集流体之间和自身相互的作用力都更弱，因此在高倍率下不能正常工作。同时，图 16(d)显示该柔性电极有较为稳定的导电网络，在充放电前后其阻抗变化不大。

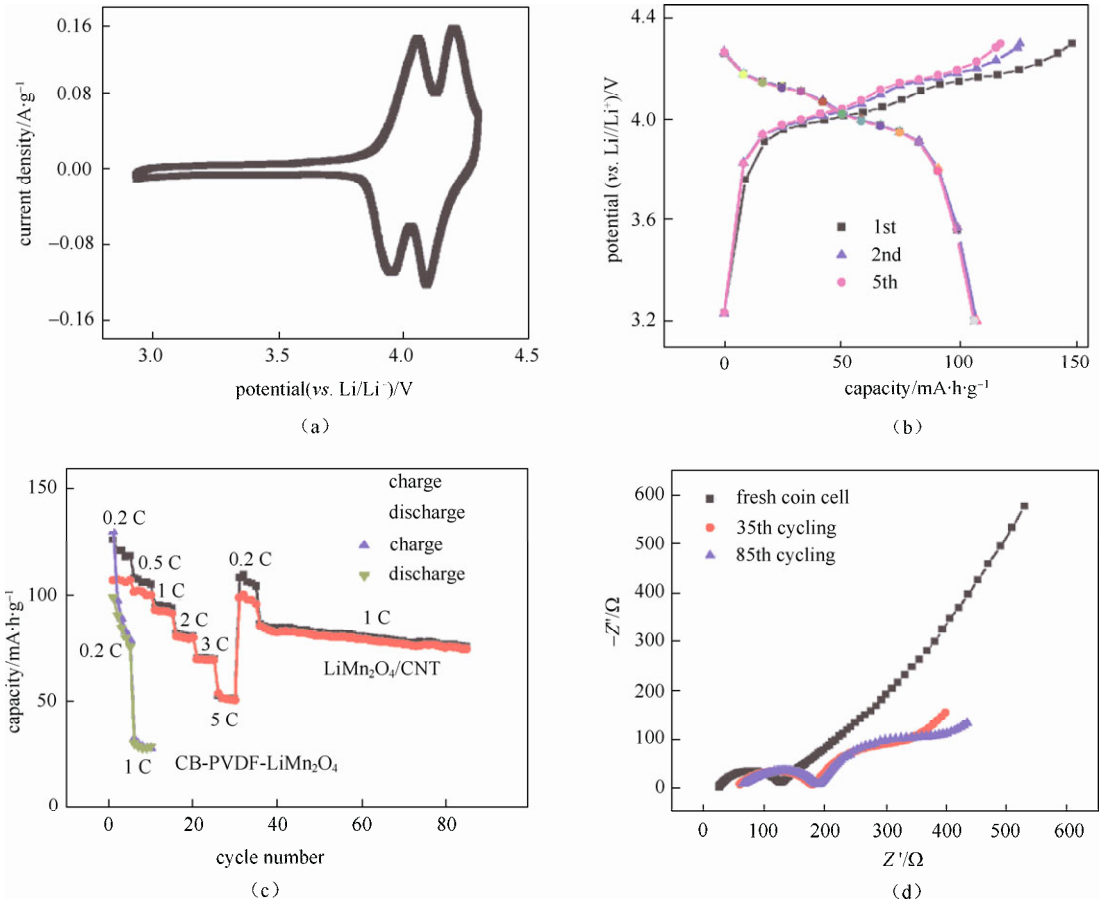


图 16　(a) 复合电极的 CV 曲线，扫速为 0.2 mV/s；(b) 电极在电流密度为 22 mA/g 下的充放电曲线；(c) 柔性 $LiMn_2O_4$/CNT 电极和加入 PVDF、炭黑的普通 $LiMn_2O_4$ 电极倍率性能比较；(d) 柔性 $LiMn_2O_4$/CNT 电极循环前后阻抗谱[26]

Fig. 16　(a) CV curves of the nanocomposite electrodes between potential limits of 2.9V and 4.3 V at a scanning rate of 0.2 mV/s; (b) charge/discharge curves at a current density of 22 mA/g; (c) comparison of cyclic performance of the flexible $LiMn_2O_4$/CNT electrodes and the traditional $LiMn_2O_4$ composite electrode fabricated using polymer binder (PVDF) and carbon black (CB); (d) electrochemical impedance spectra of the flexible $LiMn_2O_4$/CNT electrode before and after cycling[26]

基于对于过渡金属氧化物在能源存储方面的研究热点，以碳纳米管为柔性基底负载电极活性组成从而构建柔性锂离子电池负极的研究报道更加广泛。如 Zhou 等[46]通过将一种流动组装的铁/单壁碳纳米管（SWCNT）薄膜进行简单的氧化，得到柔性的纳米尺度 Fe_2O_3 修饰的 SWCNT 薄膜，并将其应用于锂离子电池负极，获得了高容量和高循环稳定性以及良好的倍率性能（图 17）。同时 Zhou 等[47]还提出了通过水热法直接制备八面体型 Co_3O_4 和多壁碳纳米管（MWCNT）阵列复合材料的方法。所构建的柔性锂离子电池负极受益于直接水热合成法带来的活性组分 Co_3O_4 和导电基底 MWCNT 阵列的良好结合，具有高的导电性、通畅的离子通道以及良好的材料缓冲性，因而极大地改善了材料的电化学性能。

除过渡金属氧化物外，碳纳米管在其它储锂材料体系中也有广泛的应用。如 Noerochim 等[48]将 SnO_2 负载在碳纳米管上，再通过真空抽滤制得柔性锂离子电池负极。碳纳米管有效地构建了导电网络，降低电极内部离子与电子的传输阻力，从而使该电极达到较高的容量。同时碳纳米管构建柔性网络大大缓解 SnO_2 在充放电过程中的体积膨胀问题，使得该电极稳定性得以改善。此外，碳管纸本身即能作为性能良好的锂离子电池负极材料，Li 等[19]曾将碳管沉积在隔膜上用作锂离子电池负极。在该体系中，隔膜既是分隔正负极的必需材料，也能作为负载碳纳米管的柔性基底，从而使得该负极有更好的力学性能，同时避免了其它基底带来的电池整体质量容量降低的问题。强健的导电网络也增强了该电极的循环性能以及在大电流下的倍率性能，充分发挥了碳纳米管在锂离子存储性能上的优势，见图 18。

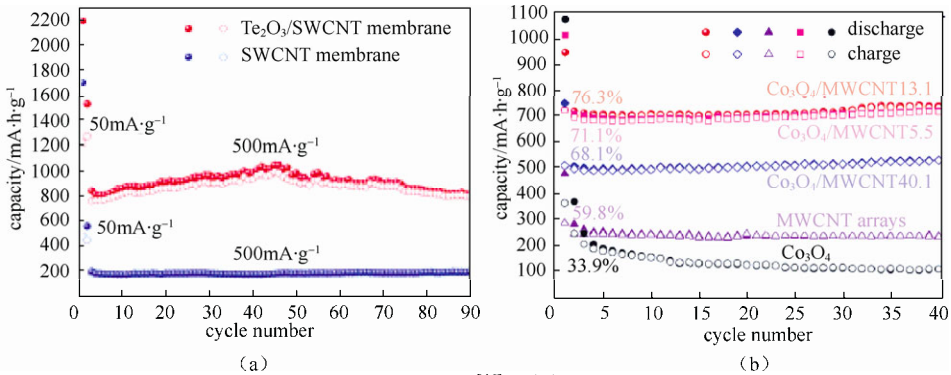


图 17 （a）Fe_2O_3/SWCNT 复合电极与 SWCNT 电极循环性能[46]；（b）不同 MWCNT 含量的 Co_3O_4 复合电极长循环性能[47]

Fig. 17 (a) Cyclic performance of the Fe_2O_3/SWCNT and SWCNT membrane at a current density of 500 mA/g. Solid symbols: discharge, hollow symbols: charge[46]; (b) cycling performance and the first Coulombic efficiency of the Co_3O_4/MWCNT composites, MWCNT arrays and Co_3O_4 at a current density of 100 mA/g for 40 cycles. Solid symbols: discharge; hollow symbols: charge[47]

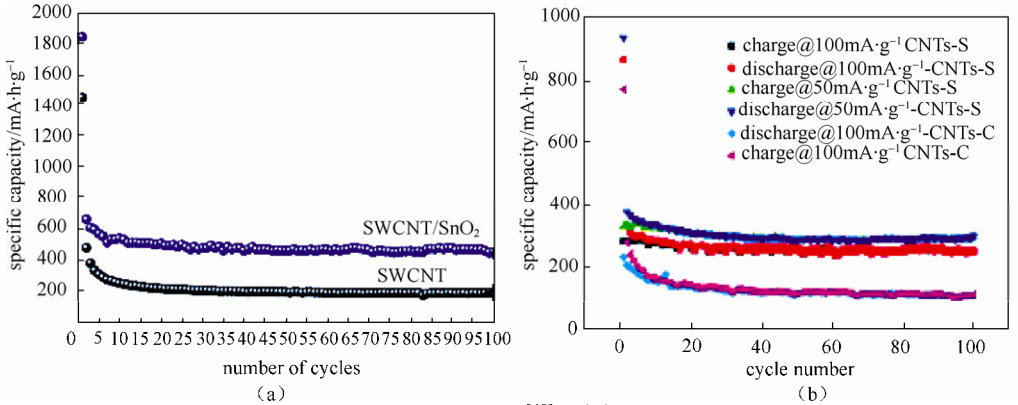


图 18 （a）SnO_2/SWCNT 复合电极与 SWCNT 电极循环性能[48]；（b）CNT/隔膜复合电极和 CNT/Cu 复合电极长循环性能比较[19]

Fig. 18 (a) Cycling stability of SWCNTs and SWCNT/SnO_2 anode paper at constant current density of 25 mA/g[48]; (b) reversible charge-discharge capacity versus cycle numbers of CNTs-C and CNTs-S at a current density of 50mA/g and 100 mA/g[19]

锂离子电池是目前电化学储能密度较高，市场需求旺盛的产品。柔性锂离子电池可为高能量柔性储能提供核心部件，具有较好的工程实用化前景。但是, 柔性锂离子电池还有很多学术问题尚未克服, 尤其是如何保证在柔性骨架上保持锂离子“嵌入-脱嵌”过程能够高效稳健的进行。这就需要深入理解锂离子电池的化学原理、物理机制以及稳定导电骨架的构建和维护。此外，如何有效封装有机电解液，避免柔性电池使用过程中发生安全事故仍然是重要技术问题。固体电解质或凝胶电解质是构建全柔性锂离子电池的潜在关键材料。

3.2.3　锂硫电池

基于嵌入机理的锂离子电池最后都会达到其储能极限。下一代电池需要能够提供高储能、低成本的新系统。而这些要求就使得嵌入化学向“整合”化学发展[32]。由此，基于“整合”原理的锂硫电池作为一种新兴电池发展起来。在锂硫电池中，总氧化还原反应是 $S_8 + 16\ Li \rightleftharpoons 8\ Li_2S$, 其电压在 2.15 V 左右，该电压是基于嵌入机理的锂离子电池正极的 2/3 左右。但是，这个反应提供的高达 1672 mA·h/g 的理论容量，远高于锂离子电池正极材料所能提供的容量[32]。除此而外，锂硫电池还具有低成本、相对无毒环保、操作温度范围宽等优点[49]。当然锂硫电池也有一些显著的缺点，如硫极低的电导率（5×10^{-30} S/cm）会降低活性材料的利用率，充放电过程中产生的聚硫离子的溶解和在正负极间的穿梭导致电极容量快速衰减等[50]。采用导电性很好的纳米碳作为导电骨架可以克服上述技术瓶颈，有效提高锂硫电池的性能[51-53]。此外，在构建电极过程中用到的黏结剂 PVDF 也会进一步降低电极容量，加剧极化现象[54]。而不含黏结剂的柔性锂硫电池则可避免这一影响，从而有望实现更高的容量和更强的稳定性。近期，Zhou 等[55]以含硫的阳极氧化铝为模板，通过真空抽滤制得了兼有良好力学性能和电学性能的锂硫电池柔性正极。图 19 是其电化学性能表征，从 CV 曲线[图 19(b)]可见该电极每个循环吻合良好，首次放电曲线中 3 个氧化峰分别对应三步中间反应。2.35 V 的峰值对应着 S_8 向长链聚硫离子的转化，在 2.13 V 左右是长链聚硫离子向短链聚硫离子转变的过程，而在 2.01 V 则对应着短链聚硫离子向不可溶的 Li_2S_2/Li_2S 转变。同时在不同倍率下电化学性能测试表明[图 19(c)、(d)]，对应不同硫含量的电极均可在较大功率下正常工作，锂硫电池两段主要充放电平台在大电流下仍然存在。除此之外，该电极有较为稳定的循环性能和较高的初始容量[图 19(e)]。

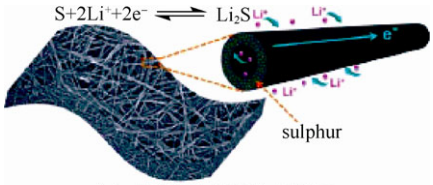
相比超级电容器和锂离子电池，锂硫电池的研究才刚刚起步。由于多电子过程带来的高能量密度电化学系统使其成为锂电池发展的新方向。但是其工程化的道路还十分漫长。如何构建有效的柔性锂硫电池体系以及柔性器件的电子、离子通道构建和维护仍是艰巨的挑战。随着碳材料的研究的深入，柔性锂硫电池技术预期会取得快速进步。

4　结　语

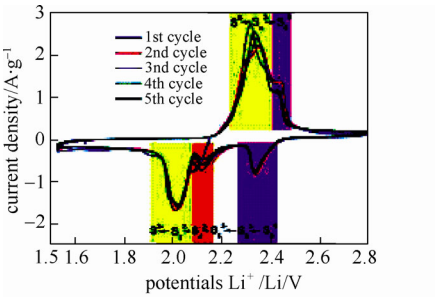
综上所述，得益于碳纳米管良好的电学力学等性质，其有望作为柔性电极材料中的核心材料，在柔性超级电容器、锂离子电池、锂硫电池等能源存储领域得到广泛应用。尽管如此，现今柔性电池还处于发展的初期，离规模工业化和市场化还有很长的一段距离[56-58]。如要实现柔性电池的实用化，亟待解决的难题有很多方面，如固体电解质的发展、锂电池安全稳定性的提高等。就电极本身而言，仅仅由碳纳米管和活性物质构成的不需要黏结剂和金属集流体的电极还存在着很多问题，其力学性能尚不能满足现今实用化的需求。同时，大部分这类电极的制备均涉及到应用真空抽滤等操作，相较于现在生产普通电极所需的涂膜技术，真空抽滤会消耗大量电能，且很难大量生产。而如果将碳纳米管和活性物质负载在基底上，以提高其力学性能和简化电极制备过程，又会由于基底的使用降低电池整体的容量。同时，由于这些电极都没有采用金属集流体，其稳定性会受到一定程度的影响。

针对以上问题，提出以下几个柔性电极的发展趋势。

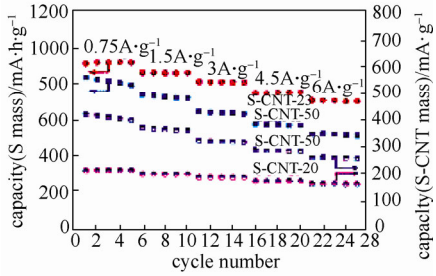
（1）电极结构设计仍需革新。未来的理想电极应该要轻质多孔可弯折，同时也要有非常强健的力学性能以保证正常的能量供应。传统电极是将电极材料涂在金属集流体上，而柔性电极其实相当于采用了三维的集流体。碳纳米管等物质搭建了导电骨架和结构骨架，同时也充当了集流体，活性物质就负载在三维的集流体之间，由于碳纳米管有轻质多



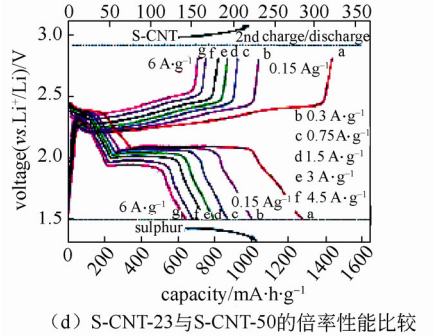
（a）S-CNT电极结构示意图



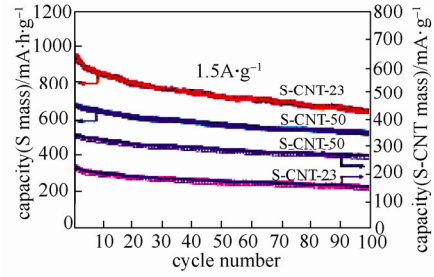
（b）S-CNT电极在扫速为0.1 mV/s，电压窗口为1.5～2.8 V下的CV曲线



（c）S-CNT-23与S-CNT-50的恒流充放电曲线



（d）S-CNT-23与S-CNT-50的倍率性能比较



（e）两电极的长循环性能比较

图 19 S-CNT 的电化学性能表征[55]

Fig. 19 Electrochemical Characterizations of S-CNT[55]

孔等结构特点，这种集流体比传统的金属集流体更有利于提高储能器件的整体能量密度。但是还需要大量的研究来保证柔性电极能达到和金属集流体相当的力学强度和稳定性。

（2）提高柔性电极的导电性和储能能力（超级电容器中高比表面积或赝电容材料等、锂电池中高活性物质的负载量）是提升柔性能源存储的关键。由于多种活性物质本身电导率极低，因此需要引入如碳纳米管等导电添加物来提供电子传输通道，然而为提高碳纳米管的纯度或孔容等所作的某些处理，如酸洗、碱刻蚀等，往往会降低碳纳米管本身优良的导电性能，进一步降低了电池的性能。同时提高活性物质的负载量有利于提高储能器件整体的能量密度，但是提高负载量后单位活性物质所对应的导电剂量就会降低，从而导致某些活性物质不能被有效利用，引起活性下降甚至不能正常工作。如何得到高活性物质负载量的电极同样是柔性储能器件实用化所需解决的问题之一。

（3）针对柔性储能器件可能的几个特殊的应用领域，发展多功能储能器件也将是未来的研究热点，如手机的透明屏幕或电子皮肤等。这些应用均需要改善电极其它方面的性能，透明屏幕需要保证材料良好的透光率，电子皮肤需要电极具有良好的生物相容性。值得注意的是碳纳米管不仅在电学、力学性能上位居翘楚，它也同时具有优越的光学、热学性能以及生物相容性。如此，碳纳米管应用在发展柔性储能器件中有不可或缺的地位。

（4）基于碳纳米管的柔性电极材料结构性能等方面的研究固然重要，但是离子电子扩散动力学、电极结构单元间作用力等相关理论基础知识的理解是柔性电极发展的源泉。加强柔性电池的应用基础研究，包括材料、物理、化学、纳米技术、电化学、工程等多学科的交叉研究是实现柔性电极突破的关键。

参 考 文 献

[1] Wang Z, Luan D, Madhavi S, *et al*. Assembling carbon-coated α-Fe_2O_3 hollow nanohorns on the CNT backbone for superior lithium storage capability[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5 (1): 5252-5256.

[2] Hu L B, Wu H, La Mantia F, *et al*. Thin, flexible secondary Li-ion paper batteries[J]. *ACS Nano*, 2010, 4 (10): 5843-5848.

[3] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451 (7179): 652-657.

[4] Wang K, Luo S, Wu Y, *et al*. Super-aligned carbon nanotube films as current collectors for lightweight and flexible lithium ion

batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(7):846-853.

[5] Li N, Chen Z, Ren W, *et al*. Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(43):17360-17365.

[6] Kang F Y, He Y B, Li B H, *et al*. Carbon for energy storage and conversion[J]. *New Carbon Materials*, 2011, 26(4):246-254.

[7] De Volder M F L, Tawfick S H, Baughman R H, *et al*. Carbon nanotubes:Present and future commercial applications[J]. *Science*, 2013, 339(6119):535-539.

[8] Zhang Q, Huang J Q, Qian W Z, *et al*. The road for nanomaterials industry:A review on carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composite and energy storage[J]. *Small*, 2013, 10:1237-1265.

[9] Endo M, Muramatsu H, Hayashi T, *et al*. 'Buckypaper' from coaxial nanotubes[J]. *Nature*, 2005, 433(7025):476.

[10] Xu G H, Zhang Q, Zhou W P, *et al*. The feasibility of producing mwcnt paper and strong MWCNT film from VACNT array[J]. *Applied Physics A:Materials Science & Processing*, 2008, 92(3):531-539.

[11] Lv R T, Tsuge S, Gui X C, *et al.* In situ synthesis and magnetic anisotropy of ferromagnetic buckypaper[J]. *Carbon*, 2009, 47(4):1141-1145.

[12] Lee H, Yoo J K, Park J H, *et al*. A stretchable polymer-carbon nanotube composite electrode for flexible lithium-ion batteries: Porosity engineering by controlled phase separation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(8):976-982.

[13] Zhang Q, Huang J Q, Zhao M Q, *et al*. Carbon nanotube mass production: Principles and processes[J]. *Chem. Sus. Chem.*, 2011, 4(7):864-889.

[14] Jiang K L, Wang J P, Li Q Q, *et al*. Superaligned carbon nanotube arrays, films, and yarns:A road to applications[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(9):1154-1161.

[15] Sun D M, Liu C, Ren W C, *et al*. A review of carbon nanotube- and graphene-based flexible thin-film transistors[J]. *Small*, 2013, 9(8):1188-1205.

[16] Arora P. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(10):3647.

[17] Braithwaite J W. Corrosion of lithium-ion battery current collectors[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146(2):448.

[18] Qin J, Zhang Q, Cao Z, *et al*. MnO_x/SWCNT macro-films as flexible binder-free anodes for high-performance Li-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2013, 10.1016/j.nanoen.2012.12.009.

[19] Li X, Yang J, Hu Y, *et al*. Novel approach toward a binder-free and current collector-free anode configuration: Highly flexible nanoporous carbon nanotube electrodes with strong mechanical strength harvesting improved lithium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36):18847.

[20] Johnson B A, White R E. Characterization of commercially available lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 70(1):48-54.

[21] Hu L M, Cui Y. Energy and environmental nanotechnology in conductive paper and textiles[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4):6423.

[22] Hecht D S, Hu L M, Grüner G. Electronic properties of carbon nanotube/fabric composites[J]. *Current Applied Physics*, 2007, 7(1):60-63.

[23] Hu L, Choi J W, Yang Y, *et al*. Highly conductive paper for energy-storage devices[J]. *Proceedings of The National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(51):21490-21494.

[24] Park S, Jayaraman S. Smart textiles:Wearable electronic systems[J]. *MRS Bulletin*, 2003, 28(8):585-591.

[25] Chen Z, Zhang D, Wang X, *et al*. High-performance energy-storage architectures from carbon nanotubes and nanocrystal building blocks[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(15):2030-2036.

[26] Jia X, Yan C, Chen Z, *et al.* Direct growth of flexible $LiMn_2O_4$/CNT lithium-ion cathodes[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(34):9669-9671.

[27] Jia X, Chen Z, Suwarnasarn A, *et al*. High-performance flexible lithium-ion electrodes based on robust network architecture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5):6845.

[28] Jia X L, Chen Z, Cui X, *et al*. Building robust architectures of carbon and metal oxide nanocrystals toward high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(11):9911-9919.

[29] Luo S, Wang K, Wang J, *et al*. Binder-free $LiCoO_2$/carbon nanotube cathodes for high-performance lithium ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17):2294-2298.

[30] Grant L D R, Adams R D, da Silva L F M. Experimental and numerical analysis of single-lap joints for the automotive industry[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2009, 29(4):405-413.

[31] Wang D W, Li F, Zhao J P, *et al*. Fabrication of graphene/polyaniline composite paper *via in situ* anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(7):1745-1752.

[32] Choi N S, Chen Z, Freunberger S A, *et al*. Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51 (40): 9994-10024.

[33] Nyholm L, Nystrom G, Mihranyan A, *et al*. Toward flexible polymer and paper-based energy storage devices[J]. *Advanced Materials*, 2011, 10.1002/adma.201004134.

[34] Li X, Rong J P, Wei B Q. Electrochemical behavior of single-walled carbon nanotube supercapacitors under compressive stress[J]. *ACS Nano*, 2010, 4 (10): 6039-6049.

[35] Chen C M, Zhang Q, Huang C H, *et al.* Macroporous 'bubble' graphene film *via* template-directed ordered-assembly for high rate supercapacitors[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48 (57): 7149-7151.

[36] Weng Z, Su Y, Wang D W, *et al.* Graphene-cellulose paper flexible supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1 (5): 917-922.

[37] Xu G H, Zheng C, Zhang Q, *et al*. Binder-free activated carbon/carbon nanotube paper electrodes for use in supercapacitors[J]. *Nano Research*, 2011, 4 (9): 870-881.

[38] Meng C, Liu C, Fan S, Flexible carbon nanotube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 (1): 186-189.

[39] Cai Z B, Li L, Ren J, *et al*. Flexible, weavable and efficient microsupercapacitor wires based on polyaniline composite fibers incorporated with aligned carbon nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (2): 258.

[40] Cheng Y, Lu S, Zhang H, *et al*. Synergistic effects from graphene and carbon nanotubes enable flexible and robust electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2012, 12 (8): 4206-4211.

[41] Zhang Z, Zhai T, Lu X, *et al*. Conductive membranes of eva filled with carbon black and carbon nanotubes for flexible energy-storage devices[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (3): 505.

[42] Huang Jiaqi (黄佳琦), Zhang Qiang (张强), Jin Yong (金涌), Wei Fei (魏飞). sp^2 Nanocarbon materials for lithium ion battery applications[J]. *Energy Storage Science and Technology* (储能科学与技术), 2012, 1 (1): 1-12.

[43] Palacin M R. Recent advances in rechargeable battery materials: A chemist's perspective[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38 (9): 2565-2575.

[44] Kim S W, Seo D H, Gwon H, *et al*. Fabrication of FeF_3 nanoflowers on cnt branches and their application to high power lithium rechargeable batteries[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22 (46): 5260-5264.

[45] Li N, Chen Z P, Ren W C, *et al*. Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109 (43): 17360-17365.

[46] Zhou G, Wang D W, Hou P X, *et al*. A nanosized Fe_2O_3 decorated single-walled carbon nanotube membrane as a high-performance flexible anode for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (34): 17942-17946.

[47] Zhou G, Li L, Zhang Q, *et al*. Octahedral Co_3O_4 particles threaded by carbon nanotube arrays as integrated structure anodes for lithium ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15 (15): 5582-5587.

[48] Noerochim L, Wang J Z, Chou S L, *et al*. Free-standing single-walled carbon nanotube/SnO_2 anode paper for flexible lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2012, 50 (3): 1289-1297.

[49] Elazari R, Salitra G, Garsuch A, *et al*. Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (47): 5641-5644.

[50] Jin J, Wen Z, Ma G, *et al*. Flexible self-supporting graphene-sulfur paper for lithium sulfur batteries[J]. *RSC Advances*, 2013, 3 (8): 2558.

[51] Wang D W, Zeng Q C, Zhou G M, *et al*. Carbon/sulfur composites for Li-S batteries: Status and prospects[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1, doi: 10.1039/C1033TA11045A.

[52] Zhao M Q, Liu X F, Zhang Q, *et al*. Graphene/single-walled carbon nanotube hybrids: One-step catalytic growth and applications for high-rate Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2012, 6 (12): 10759-10769.

[53] Zhang S M, Zhang Q, Huang J Q, *et al*. Composite cathodes containing SWCNT@S coaxial nanocables: Facile synthesis, surface modification, and enhanced performance for Li-ion storage[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2013, 30 (2): 158-165.

[54] Rao M, Song X, Liao H, *et al*. Carbon nanofiber-sulfur composite cathode materials with different binders for secondary Li/S cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 65: 228-233.

[55] Zhou G, Wang D W, Li F, *et al*. A flexible nanostructured sulphur-carbon nanotube cathode with high rate performance for Li-S batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5 (10): 8901.

[56] Arbizzani C, Gabrielli G, Mastragostino M. Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (10): 4801-4805.

[57] Jiang J, Li Y, Liu J, *et al*. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24 (38): 5166-5180.

[58] Park S, Vosguerichian M, Bao Z A. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics[J]. *Nanoscale*, 2013, 5 (5): 1727-1752.