

可穿戴纤维基能源转换器件研究进展

王昊煜¹, 刘哲^{1,2,✉}, 贺思佳¹, 张健³, 杭格格³, 卫赢³, 汪秀琛^{2,3,✉}

1 西安工程大学纺织科学与工程学院, 西安 710048

2 西安工程大学功能性纺织材料及制品教育部重点实验室, 西安 710048

3 西安工程大学服装与艺术设计学院, 西安 710048

随着智能可穿戴设备的普及,其能源供应问题愈加突出,一种绿色且高效的供能系统有待被研发。纤维基能源转换器件凭借着其优异的可集成性和宏观可调性,在柔性穿戴领域受到了越来越多的关注,有望成为解决新一代能源供给问题的有效方案。为进一步深化对纤维基能源转换方案的认识,本文主要回顾了压电、热电和磁电纤维基能源转换器件的最新研究与应用进展,重点讨论了压电纤维、热电纤维和磁电纤维的制备方法、性能分析和可穿戴应用,最后提出了纤维基能源转换器件在应用中所面临的问题与挑战,并对其未来的发展趋势进行了展望。

关键词 纤维基能源转换器件 压电纤维 热电纤维 磁电纤维 可穿戴

中图分类号:TB34 **文献标识码**:A

Research Progress of Wearable Fiber-based Energy Conversion Devices

WANG Haoyu¹, LIU Zhe^{1,2,✉}, HE Sijia¹, ZHANG Jian³, HANG Gege³, WEI Ying³, WANG Xiuchen^{2,3,✉}

1 School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China

2 Key Laboratory of Functional Textile Material and Product, Ministry of Education, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China

3 School of Apparel and Art Design, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China

Traditional chemical energy sources have defects such as low energy density and poor applicability, which make them difficult to meet the needs of power and flexible design of today's electronic devices. These problems severely limit the development of smart wearable devices, so there is an urgent need to develop a flexible and efficient wearable energy supply system. Optical fiber-based energy conversion devices have attracted more and more attention in the field of flexible wearable devices due to their excellent integration and macroscopic tunability, and are expected to become an effective solution to the new generation of energy supply problems. In order to further deepen the understanding of fiber-based energy conversion schemes, this paper mainly reviews the latest research and application progress of piezoelectric, thermoelectric and magnetoelectric fiber-based energy conversion devices. The preparation methods, performance analysis and wearable applications of piezoelectric, thermoelectric and magnetoelectric fibers are emphasized. Finally, we put forward the problems and challenges in the application of fiber-based energy conversion devices, also look forward to its future development trend.

Key words fiber-based energy conversion devices, piezoelectric fiber, thermoelectric fiber, magnetoelectric fiber, wearable

0 引言

随着全球科技水平和微型智能化领域的不断进步,智能可穿戴设备作为一种新兴科技产品正在快速发展,并广泛应用于通信、军事、医疗和电磁屏蔽等领域。然而,当前常见的智能纺织品多是采用传统化学电池(如氢镍电池、聚合物锂电池等)作为工作能源^[1]。尽管目前低功率集成电路技术取得了显著进步,但传统化学电池的能量密度、循环性能等仍难以满足上述领域的应用要求^[2-4]。同时,随着使用环境的更加广泛和复杂化,刚性结构的传统电池更难以满足不规则穿戴设备的设计、便携以及穿戴舒适性等要求。这些问题严重限制了智能穿戴及其相关领域的发展,因此研究一种具有可持续、灵活轻量化的新型供能系统极具发展意义。

能源转换器件作为当今新兴的研究热点^[5-7],能够通过捕获和转换作用,将太阳能、机械能和热能等一些难以利用的自然能量转变为电能供智能设备使用。在上述能源中,机械能和热能普遍存在于人体运动中并且更易于被收集,有研究表明^[8],68 kg 的成年人的呼吸、行走和手臂运动产生的能

量可以达到 100 W 以上,因此,如何高效收集人体能量是目前亟待解决的问题之一。在过去 10 年里,研究人员开发了多种针对不同结构的能源转换装置^[9-11]。对于早期传统的能源转换器件,其大多都是以欠缺穿戴舒适性的刚性结构体为主^[12]。因此,为提升转换装置的轻量性和灵活性,研究者们进行了大量的探索与尝试,其中一种策略便是将固体材料制成薄膜^[13],以增加其柔韧性。尽管该方法组装的柔性器件可以实现一维方向上的拉伸或弯曲,但针对薄膜材料固有的高表面密度,其仍存在透气性差、损伤容限低等缺陷,这无疑限制了它在可穿戴领域的应用。近年来,纤维基能源转换器件(FBECD)凭借其高灵活性和穿戴舒适性等优势被学者们广泛研究^[14-16],有望成为下一代可穿戴能量供给装置。与柔性薄膜相比,FBECD 具有更为优异的延展性和面内剪切性能,这使其可适应于各种三维形变。此外,结合现今非常成熟的纺织技术,FBECD 可以进一步被编织成满足应用需求的可穿戴发电设备。由此可见,FBECD 优异的性能使其在可穿戴供能领域展现出极大的应用潜力。

基于此,本文详细介绍了用于对人体机械能和热能收集

基金项目:陕西省创新人才项目(202205);陕西省重点研发计划(2022GY-277);西安工程大学高层次人才支持计划(107020587)

This work was financially supported by Innovation Talent Project of Shaanxi Province (202205), Key R & D Plan of Shaanxi Province (2022GY-277) and High-level Talent Support Program of Xi'an Polytechnic University (107020587).

✉ xylizhe@163.com;nbwangxiuchen@163.com

22060149-1

DOI:10.11896/cldb.22060149

的压电、热电和磁电纤维基能源转换器件的最新研究和应用。其中重点讨论了压电、热电和磁电纤维的最新制备工艺及其可穿戴应用。最后总结分析了上述纤维基能源转换器件所面临的问题与挑战,旨在为未来纤维基可穿戴能源转换器件的研究与发展提供新的思路和建议。

1 压电纤维基能源转换器件

压电材料具有响应速度快、输出性能高等优点,是众多智能材料中应用最为广泛的一类^[17-18]。目前压电材料主要可以分为压电聚合物、压电陶瓷和压电复合材料三大类。其中,压电聚合物因具有优异的抗疲劳性和编织柔性而成为制备柔性可穿戴能源设备的有利选择之一,代表材料为聚偏氟乙烯(PVDF)和聚偏氟乙烯-三氟乙烯(PVDF-TrFE)。Szewc-

zyk 等^[19]研究了静电纺丝过程中电压极性和环境相对湿度对 PVDF 纤维压电性能的影响。结果表明,相对湿度和电压极性会影响纤维内部结构以及纤维表面的化学性质,其中湿度为 60% 时,电压极性为负的 PVDF 纤维内部具有更多的孔状结构(见图 1a—h),这使其受力时能产生更大的压电形变,表现出相对较高的 d_{33} 压电系数(见图 1i)。之后,他们将这种纤维制成膜状压电发电机,最终从中可获取 $0.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的能量功率密度。Luo 等^[20]利用自主研发的 3D 静电纺丝技术(见图 1j),将 PVDF 纤维紧密堆叠在纸基底上形成壁面结构(见图 1k—m),随后用铝电极封装组成压电发电机。测试结果表明,该发电机能在 1 Hz 的折叠频率下输出 0.48 V 的峰值电压,并且具有较高的稳定性和鲁棒性(见图 1m),在 10 000 次恒定机械折叠后,输出功率并未明显减少。

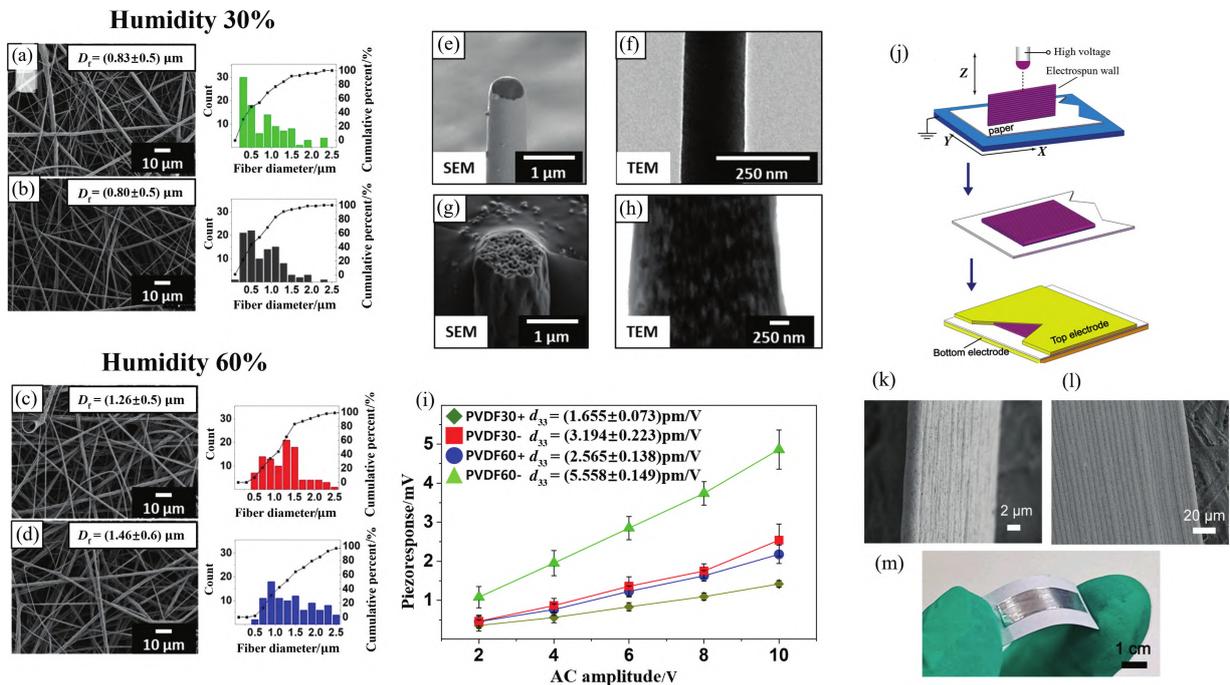


图 1 不同湿度 PVDF 样品((a)30+, (b)30-, (c)60+, (d)60-)的 SEM 图和纤维直径示意图^[19](其中+、-为电压极性);(e) PVDF 30+截面的 SEM 图^[19]; (f) PVDF 30+的 TEM 图^[19]; (g) PVDF 60+截面的 SEM 图^[19]; (h) PVDF 60+的 TEM 图^[19]; (i) 单根 PVDF 纤维的 d_{33} 压电系数图^[19]; (j) 3D 静电纺丝壁面结构及其封装过程示意图^[20]; 壁面结构的 SEM 图像((k) 竖直, (l) 倾斜)^[20]; (m) 组装发电机的柔性展示^[20]

Fig.1 SEM micrographs and mean diameter of PVDF samples with different diameters ((a) 30+, (b) 30-, (c) 60+, (d) 60-)^[19] (+, - represents voltage polarity); (e) SEM image of PVDF 30+ cross section^[19]; (f) TEM image of PVDF 30+^[19]; (g) SEM image of PVDF 60+ cross section^[19]; (h) TEM image of PVDF 60+^[19]; (i) d_{33} piezoelectric coefficient of single PVDF fiber^[19]; (j) schematic diagram of 3D electrospinning wall structure and its packaging process^[20]; SEM images of (k) straight wall and (l) toppled wall on paper substrate^[20]; (m) flexible display of assembled devices^[20]

而作为 PVDF 的共聚物, PVDF-TrFE 在具有优异柔性的同时具有更好的力学性能和压电性能^[21],更有利于为可穿戴设备供能。Abolhasani 等^[22]通过研究静电纺丝中混合溶液液相分离机制,制备了具有分级多孔结构的 PVDF-TrFE 纤维(见图 2a—d),并通过有限元仿真模拟了不同条件下纤维的电压和体积应变(见图 2e),结果表明,增加纤维体积孔隙率能显著提升压电发电机的输出功率,而增加表面孔隙率则会降低其电性能。Chen 等^[23]在此基础上采用近场静电纺丝法制备了具有纳米结构的堆叠多孔状 PVDF-TrFE 纤维,这种堆叠多孔结构能显著增强纤维的应力集中效应,高效优化压电输出,最终通过油改性处理(见图 2f, g)实现了 3.8 V 的电压输出以及 243.6 nA 的电流输出,这个结果相比原始 PVDF-Tr-

FE 纤维提高了 2.7 倍以上。此外,Chen 等基于此还开发了自供电的足部压力识别统计系统和个体步态生物识别系统(见图 2h),为生物传感和生物识别在纤维能源领域的发展提供了新的参考。

压电陶瓷具有响应速度快、灵敏度高优势^[24],是一种可将机械能转换为电能的理想材料,但由于其存在脆性高、弯曲性差等缺陷,无法应用在曲面结构上。目前主流的解决方案是将压电陶瓷颗粒与压电聚合物相结合,采用热压或拉伸等工艺将混合物制成纤维或薄膜,进而增强其柔韧性。此外,通过表面改性、添加耦合剂或利用特殊的界面处理技术对压电陶瓷颗粒进行处理,可以进一步增强其与聚合物基质之间的相互作用,从而制备出具有良好压电性能和机械柔性

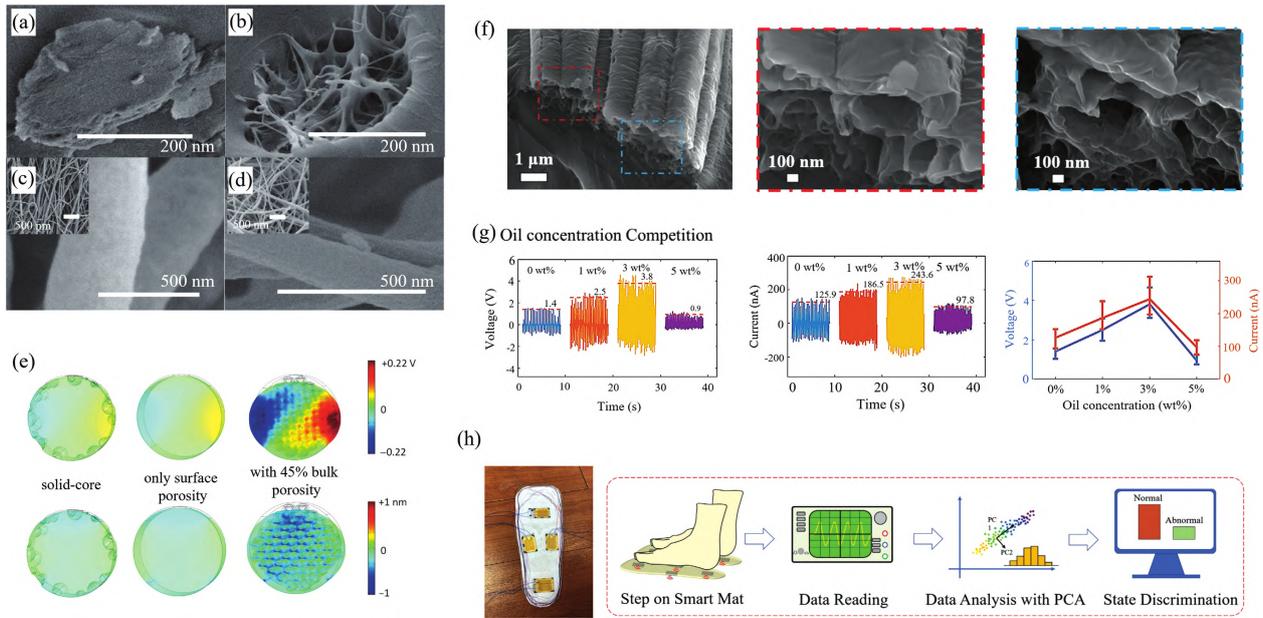


图 2 (a, b) PVDF-TrFE 纤维横截面的 SEM 图^[22]; (c, d) PVDF-TrFE 纤维表面的 SEM 图, 其中插图代表纳米纤维的低倍率图像^[22]; (e) 不同纤维的模拟电压和体积应变^[22]; (f) 油改性多孔 PVDF-TrFE 纳米纤维横截面^[23]; (g) 经过不同质量分数的油处理后的输出电压与电流^[23]; (h) 智能步态传感垫的实际照片和足部压力分布统计系统方案图^[23] (电子版为彩图)

Fig.2 (a, b) SEM images of PVDF-TrFE fiber cross section^[22]; (c, d) SEM images of PVDF-TrFE fiber surface, the insets represent low magnification images of the nanofibers^[22]; (e) simulated voltage and volume strain of different fiber^[22]; (f) the cross section of oil modified porous PVDF-TrFE nanofibers^[23]; (g) the concentrations of olive oil of SPPN sensor output voltage and current^[23]; (h) actual photos of smart gait sensing cushion and scheme diagram of foot pressure distribution statistical system^[23]

的复合纤维^[25]。Chamankar 等^[26]通过静电纺丝工艺(见图 3a)制备了具有不同体积分数的铅钛酸铅(PZT)/PVDF压

电复合纤维(见图 3b, c), 并对影响该复合纤维压电性能的因素进行研究, 结果表明, 随着 PVDF 基质中 PZT 颗粒含量的

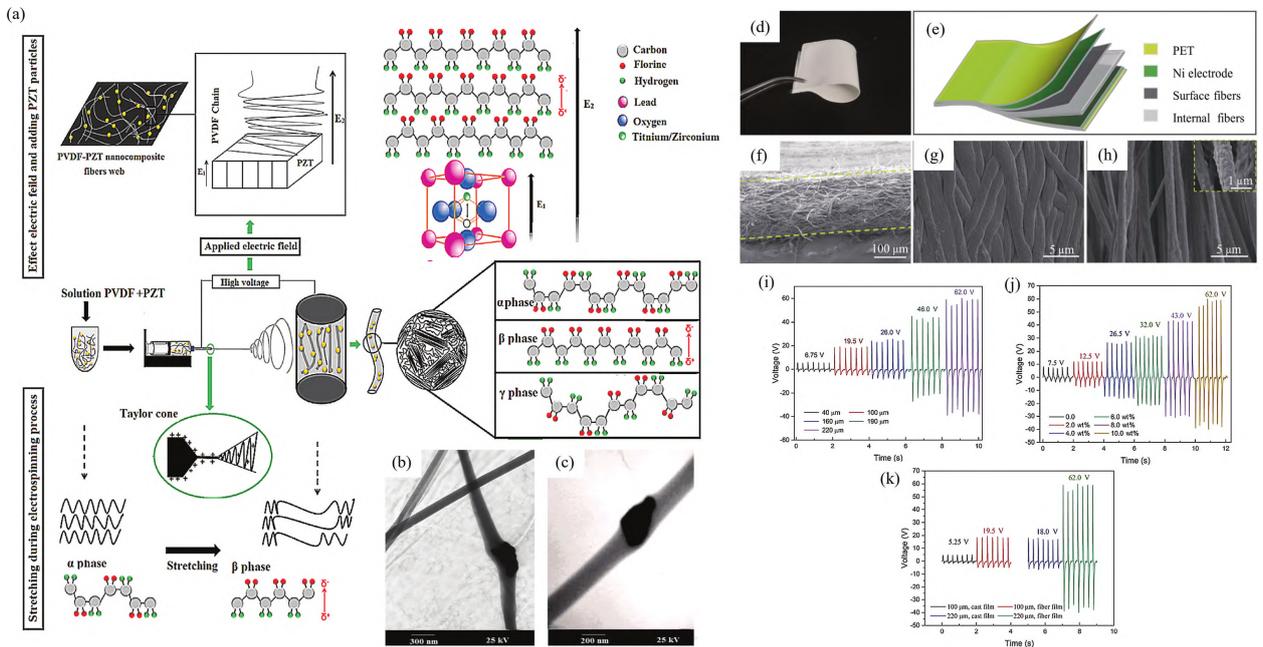


图 3 (a) 静电纺丝工艺及添加 PZT 对 PVDF-PZT 纳米复合纤维结晶机理及 β 相形成的示意图^[26]; (b, c) PZT-PVDF 纳米复合纤维的 TEM 图^[26]; (d) 纤维膜韧性展示图^[27]; (e) 压电发电机结构示意图^[27]; (f) 纤维膜横截面的 SEM 图^[27]; (g) 表面纤维的 SEM 图^[27]; (h) 内部纤维的 SEM 图(插图为单根纤维的放大示意图)^[27]; (i) 不同厚度的 PZT/PVDF 发电机的输出电压^[27]; (j) 不同 PZT 颗粒含量的 PZT/PVDF 发电机的输出电压^[27]; (k) 同等条件下基于纤维的 PZT/PVDF 与基于流延膜的 PZT/PVDF 的输出电压对比^[27] (电子版为彩图)

Fig.3 (a) Schematic of crystallinity mechanism and β phase formation of PVDF-PZT nanocomposite fibers by electrospinning process and adding PZT^[26]; (b, c) the TEM images of PZT-PVDF nanocomposite fibers^[26]; (d) folding performance display of fiber membrane^[27]; (e) schematic structure of the PENGs^[27]; (f) SEM image of the fiber film cross section^[27]; (g) surface fibers^[27]; (h) internal fibers (the inset: the enlarged view of one single fiber)^[27]; (i) output voltages of fiber-based PENGs with different film thicknesses^[27]; (j) output voltages of fiber-based PENGs with various PZT contents^[27]; (k) output voltage contrasts between the fiber-based PENGs and cast film-based PENGs^[27]

增加, 复合纤维中 β 相含量逐渐增加, 进而增强了其介电与压电性能。其中, 当 PZT 的体积分数增加至 37% 时, β 相的含量约增加至 70%。随后通过施加 2.125 N 的力, PZT/PVDF 压电发电机可产生 184 mV 的输出电压, 约为原始 PVDF 纤维的九倍。Du 等^[27] 在此基础上通过层压工艺制备了多孔多层的 PZT/PVDF 压电纤维复合薄膜(见图 3d—h)。该工艺通过降低纤维膜的孔隙率, 显著增加了内部纤维密度, 从而提高了单根纤维受力的概率, 最终使质量分数为 10% 的 PZT/PVDF 纤维膜输出 62.0 V 的峰值电压以及 136.9 μ W 的峰值功率(见图 3i, j), 分别是同等条件下流延膜的 3.4 倍和 6.5 倍(见图 3k)。

含有 PZT 的压电复合材料虽具有良好的性能优势, 但所含的铅会对人体健康及环境造成损害, 因此研究高性能无铅材料极具发展意义。目前常用的无铅压电材料主要有钛酸钡(BT)和钛酸锶钡(BST)等, Pan 等^[28] 采用近场静电纺丝法(见图 4a)将具有不同质量比的 BST/PVDF 溶液制备成具有优异力学和化学性能的压电复合纤维。通过测试发现, 定量的 BST 粉体的加入能促进 PVDF 中 β 相的生成, 从而提升复合纤维的压电性能。其中质量比为 1:1

的 BST/PVDF 溶液制备的压电复合纤维具有最优性能, 最终能通过力学应变获得 1 025 mV 的最大开路电压和 391 nA 的闭路电流。此外, 该复合纤维的机电能量转换效率相比纯 PVDF 能量收集器也提升了 1~2 倍。Mokhtari 等^[29] 通过熔融纺丝法制备了含有 BT 纳米粒子的复合压电 PVDF 纤维, 并将其制成一种可穿戴压电发电装置(见图 4b, c)。该装置能通过人体运动输出 4 V 的最大电压和 87 μ W/cm³ 的功率密度(见图 4d), 同时能快速提升存储电容器的充电电压(见图 4e), 可在约 25 步内将 10 μ F 的电容器充满, 充电速率约为原始 PVDF 薄膜的六倍。次年, 该团队^[30] 又在此基础上制备了 PVDF/氧化石墨烯(rGO)/BT 压电纳米复合纤维(见图 4f), 研究表明, 加入 rGO 颗粒能使纤维结构中形成更多的偶极子, 从而增强了复合纤维对电荷的存储以及生产能力, 最终编织成的压电器件可以在 1 Hz 的纵向拉伸期间产生约 1.3 V 的峰值电压(见图 4g)以及 3 W/kg 的峰值功率密度输出, 该结果是 BT/PVDF 压电复合纤维的 2.5 倍。此外, 该团队还基于 PVDF/rGO/BT 压电纳米复合纤维开发了一种压力传感器, 其可用于监测人体运动(见图 4h—j)。

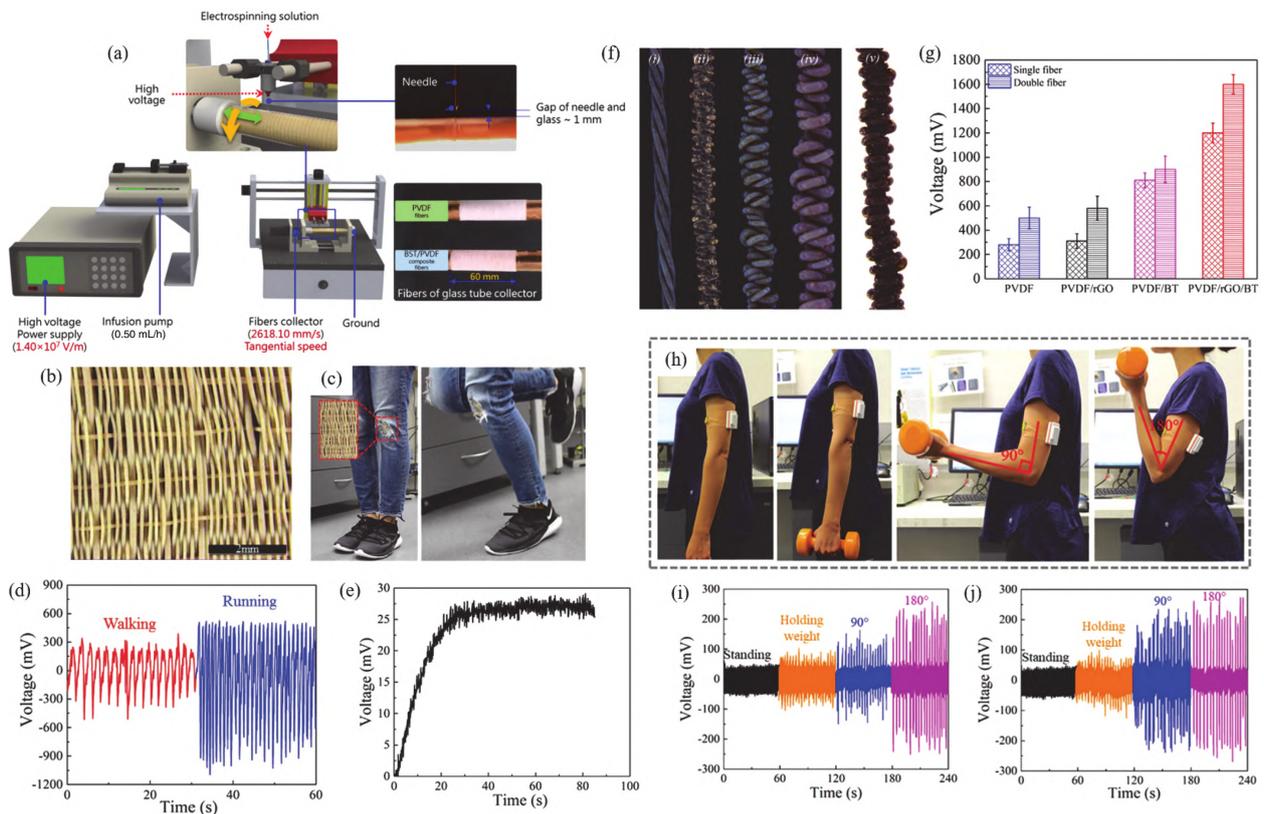


图 4 (a) 近场静电纺丝过程和驱动系统设置示意图^[28]; (b) 基于 PVDF/BT₁₀ 压电纤维编织的自发电织物^[29]; (c) PVDF/BT₁₀ 压电织物与服装的结合^[29]; (d) PVDF/BT₁₀ 压电发电机在行走和跑步过程中关节弯曲产生的电压^[29]; (e) PVDF/BT₁₀ 压电发电机在 25 步内对 10 μ F 电容器充电的电压^[29]; (f) 双纤维线圈结构的光学显微镜图像^[30] ((I) 高捻纤维, (II) PVDF, (III) PVDF/BT, (IV) PVDF/rGO/BT, (V) PVDF/rGO); (g) 单纤维和双纤维线圈结构在 1 Hz 频率 100% 应变后的输出电压^[30]; (h) 基于 PVDF/rGO 纤维开发的压力传感器^[30]; (i, j) 1 kg 和 5 kg 重物在不同位置时压力传感器的输出电压^[30] (电子版为彩图)

Fig.4 (a) NFES process and driver system setting^[28]; (b) self-generating fabric based on PVDF/BT₁₀ piezoelectric fibers braiding^[29]; (c) the combination of PVDF/BT₁₀ piezoelectric fabric and clothing^[29]; (d) generated voltage from joint bending during walking and running^[29] and (e) charging 10 μ F capacitor during 25 steps of PVDF/BT₁₀^[29]; (f) optical microscope image of double fiber coil ((I) highly twisted fibers, (II) PVDF, (III) PVDF/BT, (IV) PVDF/rGO/BT, (V) PVDF/rGO)^[30]; (g) output voltage for single and double fiber coil structure after 100% strain at frequency of 1 Hz^[30]; (h) photograph of woven piezoelectric sensor based on PVDF/rGO coils during lifting weight, and (i, j) the generated voltage associated with lifting weight of 1 kg and 5 kg in different positions^[30]

以上研究表明,压电纤维因其优异的穿戴柔性和机械稳定性,在柔性可穿戴领域中具有极大的发展潜力。尽管压电纤维的发电性能在不断提升,但其输出功率不满足目前商业应用的需求,距离实际应用仍存在一定的挑战,因此迫切需要开发能提供更高输出功率的柔性可编织压电纤维材料,以及能够增强压电效应的新型材料结构,其中高体积孔隙率的新型压电复合纤维应是未来研究的重点之一。

2 热电纤维基能源转换器件

热电材料可以基于塞贝克效应和珀尔帖效应直接实现热能和电能的转换,在能源领域的研究中极具发展潜力^[31-33]。目前较为热门的热电材料主要分为无机、有机和复合热电材料。其中无机热电材料因其出色的热电性能被学者们广泛研究^[34-38],然而,传统的无机热电材料(如硒化铅

等)存在成本高、毒性大、可加工性差等缺点,限制了其在可穿戴领域的发展。近几年,许多新型无机环保热电材料逐渐出现,其中烯碳材料因其优异的性能已被广泛研究^[39]。Jin等^[40]采用静电喷雾法(见图5a)制备了一种P型高性能耐洗碳纳米管纤维(CNTF)(见图5b—d),并通过掺杂聚乙烯亚胺(PEI)将P型CNTF转换为N型,最终将其制成P-N型热电发电机(见图5e、f),该发电机在33.4 K的温差下能输出26.2 nW的最大功率(见图5g、h)。Park等^[41]采用湿法纺丝工艺(见图5i)制备了经过盐酸纯化(见图5j)的CNTF,并通过热退火处理进一步提高了纤维的塞贝克系数,使其在室温条件下能够产生 $2\,619\ \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 的功率因数。随后,他们将CNTF缝合到柔性皮革上制成表带型热电器件(见图5k),在温差为30 K时,其最大输出功率为 $6.9\ \mu\text{W}$,最大输出功率密度为 $10.3\ \text{mW}/\text{m}^2$ (见图5l)。

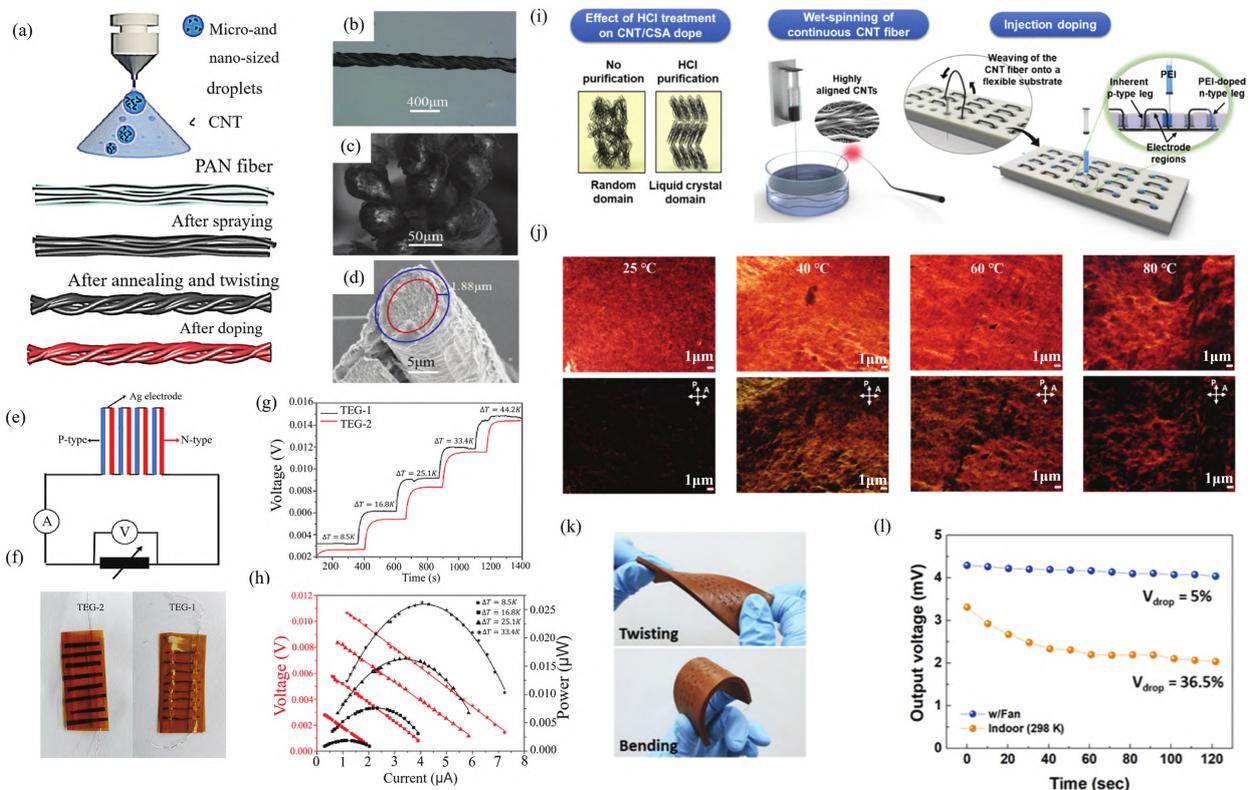


图5 (a) 静电喷雾工艺制备CNTF示意图^[40]; (b) CNTF的超景深显微镜图^[40]; (c) CNTF横截面的低倍和(d)高倍SEM图^[40]; (e) 热电装置电路图^[40]; (f) CNT薄膜和纤维组装的热电发电机^[40]; (g) 不同温差下的开路输出电压对比^[40]; (h) 不同温差下CNT薄膜的输出功率^[40]; (i) 湿法纺丝制备CNT纤维及其热电器件组装示意图^[41]; (j) 不同温度下碳纳米管和盐酸混合溶液的OM图^[41]; (k) 以皮革为基底的热电器件的照片^[41]; (l) 组装的热电发电机室内和室外的输出电压比较^[41](电子版为彩图)

Fig.5 (a) Schematic diagram of CNTF prepared by electrostatic spraying^[40]; (b) ultra-depth-of-field microscope images of CNTF^[40]; (c) low and (d) high magnification SEM of CNTF cross section^[40]; (e) schematic diagram of thermoelectric device construction^[40]; (f) optical photograph of film- and CNTF-based TEGs, the TEG-1 was assembled by CNTFs and the TEG-2 was composed with CNTs film^[40]; (g) comparison of open circuit voltage of CNT film and CNT fiber under different temperature difference^[40]; (h) output power of CNT films under different temperature difference^[40]; (i) preparation of CNT fibers by wet spinning and assembly diagram of thermoelectric devices^[41]; (j) OM images of mixed solution of carbon nanotubes and hydrochloric acid at different temperatures^[41]; (k) photograph of the CNT fiber woven on a leather substrate to produce the TEG with 40 PN pairs^[41]; (l) comparison of indoor and outdoor output voltage of thermoelectric generator^[41]

有机热电纤维因具有良好的皮肤贴合性和机械柔韧性,相比于传统无机材料更有利于作为可穿戴设备收集人体温度能量^[42]。其中聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)作为一种潜在的有机热电材料,凭借优异的热电性能和导电性能,在可穿戴供能领域引起了广泛的关注^[43-45]。Kim

等^[46]以硫酸(H_2SO_4)为凝固浴溶液,利用湿法纺丝(见图6a)制备了具有良好导电性、机械强度以及热电性能(见图6b—e)的聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)纤维,并经过PEI掺杂处理后将其制成刺绣织物发电机(见图6f),该发电机在40 K的温差下能提供2.8 nW

的输出功率。在此基础上, Wen 等^[47]通过在连续湿法纺丝过程中用异丙醇 (IPA) 和 H₂SO₄ 进行中间处理, 进一步增强了纤维内部排列的有序性, 最终获取了高热电性能的 PEDOT:PSS 纤维 (见图 6g—j)。其高热电性能是纤维内部紧密排列的堆积链引发的链间强相互作用 (见图 6k—m), 该相互

作用使纤维的导电率和塞贝克系数显著增大, 分别达到 4 029.5 S/cm 和 19.2 μV/K。同时由这种高性能纤维制成的热电发电机在室温下可以输出 147.8 μW/(m · K²) 的功率因数, 并且最终能利用人体热量提供接近 0.273 μW/cm² 的输出功率密度 (见图 6n)。

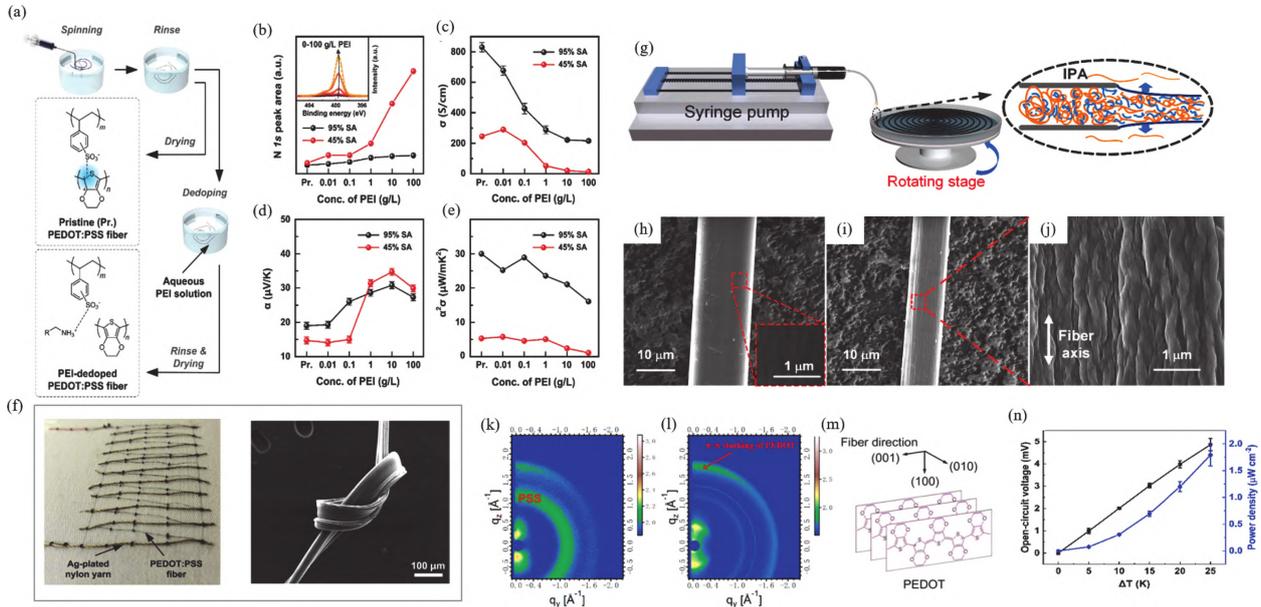


图 6 (a) 湿法纺丝中 PEI 处理示意图^[46]; 采用 0—100 g/L PEI 溶液处理后, PEDOT:PSS 纤维的 (b) N1s 峰积分强度 (插图为 N1s 峰的位置分布)、(c) 电导率、(d) 塞贝克系数和 (e) 功率因数^[46]; (f) 热电刺绣织物和纤维韧性展示^[46]; (g) IPA 处理示意图^[47]; 在 H₂SO₄ 处理 (h) 前和 (i) 后的 PEDOT:PSS 纤维的 SEM 图, (j) 在 (i) 中选取区域的放大图^[47]; (k) 未处理和 (l) H₂SO₄ 处理的 PEDOT:PSS 纤维的 WAXS 图^[47]; (m) PEDOT:PSS 纤维中 PEDOT 的链堆积排列示意图^[47]; (n) 输出功率密度与温差的关系^[47] (电子版为彩图)

Fig. 6 (a) Schematics of the solution-based dedoping method using aqueous PEI solution^[46]; after treatment with (0–100 g/L) PEI solution, (b) the integral intensity of N1s peak, (inset) the position distribution of N1s peak type, (c) conductivity, (d) Seebeck coefficient and (e) power factor^[46]; (f) thermoelectric embroidery fabric and fiber toughness display^[46]; (g) IPA processing diagram^[47]; SEM images of the PEDOT:PSS fibers (h) before and (i) after H₂SO₄ treatment^[47]; (j) a magnified SEM image of the PEDOT:PSS fiber in the square box area of (i)^[47]; WAXS patterns of (k) untreated and (l) H₂SO₄-treated PEDOT:PSS fibers, (m) schematic diagram of the chain packing alignment of PEDOT in the PEDOT:PSS fiber^[47]; (n) maximum output power density as a function of ΔT ^[47]

复合热电材料通常是将一些具有较高电率和热电性能的无机纳米颗粒 (如石墨烯、CNT、Bi₂Te₃ 等) 掺杂至有机材料 (如 PEDOT:PSS、聚乙烯醇) 中, 再通过不同的掺杂比例、热处理方法或者加工工艺来优化复合材料的性能, 使其具备良好柔性的同时具有较高的热电性能^[48]。Liu 等^[49]采用水热法 (见图 7a) 在管式模具中制备了石墨烯/PEDOT:PSS 复合纤维, 其电导率是石墨烯纤维的两倍, 达到了 94.2 S/cm, 同时 PEDOT:PSS 的引入还可进一步提升复合纤维的机械韧性, 使其断裂伸长率从 4.9% 提升至 10.1%。随后他们在此基础上制备了 P-N 型热电器件 (见图 7b), 在 60 K 温差下, 该器件能提供 4.07 mV 的输出电压以及 2.27 μW/cm² 的输出功率密度 (见图 7c)。Yang 等^[50]采用凝胶法 (见图 7d) 制备了具有良好柔性的 PEDOT:PSS/聚乙烯醇 (PVA)/碲纳米线 (Te-NWs) 三元复合纤维, 通过乙二醇 (EG) 处理后 (见图 7e—h), 其电导率和功率因数分别达到了 382.4 S/cm 和 8.5 μW/(m · K²)。最终他们基于 10 对复合纤维组装了柔性纤维基热电发电机, 该发电机能在 60 K 的温差下提供 5.03 mV 的最大输出电压, 同时功率密度达到了 28.87 μW/cm²。

CNT 作为一种新型无机非金属材料, 具有良好的导电性

与机械柔性, 可与无机材料进行复合, 从而构建高性能无机复合热电纤维, 然而, 针对其宏观组装中较差的微观排列结构, 如何保持单碳纳米管的大功率因子目前仍存在一些挑战。Lee 等^[51]采用低温电化学沉积法在 CNT 纱线上连续制备了 P、N 型无机硫族纳米结构, 这种方法不仅实现了 P、N 结构的整体集成 (见图 7i), 同时进一步优化了材料的热电性能, 在 298 K 时, P、N 型结构对应的功率因数可分别达到 3 425 μW/(m · K²) 和 2 730 μW/(m · K²), 是目前所报道的柔性热电材料中最高的。最后将所制的结构进行热电发电机的组装 (见图 7j), 在 5 K 和 20 K 温差下, 所得热电发电机可分别获得 24 mW/m² 和 380 mW/m² 的功率密度。通过在单纤维上整体添加 P-N 模块化的设计可实现热电纤维的大规模集成和微观结构优化, 同时基于 CNT 材料优异的可调控性, 在实现高热电性能的同时, 无需粘接剂即可获得整体连接的纤维基热电器件, 更有利于编织柔性穿戴织物, 从而促进热电器件在可穿戴领域的应用。

3 磁电纤维基能源转换器件

磁电纤维基能源转换器是基于法拉第电磁感应定律, 通

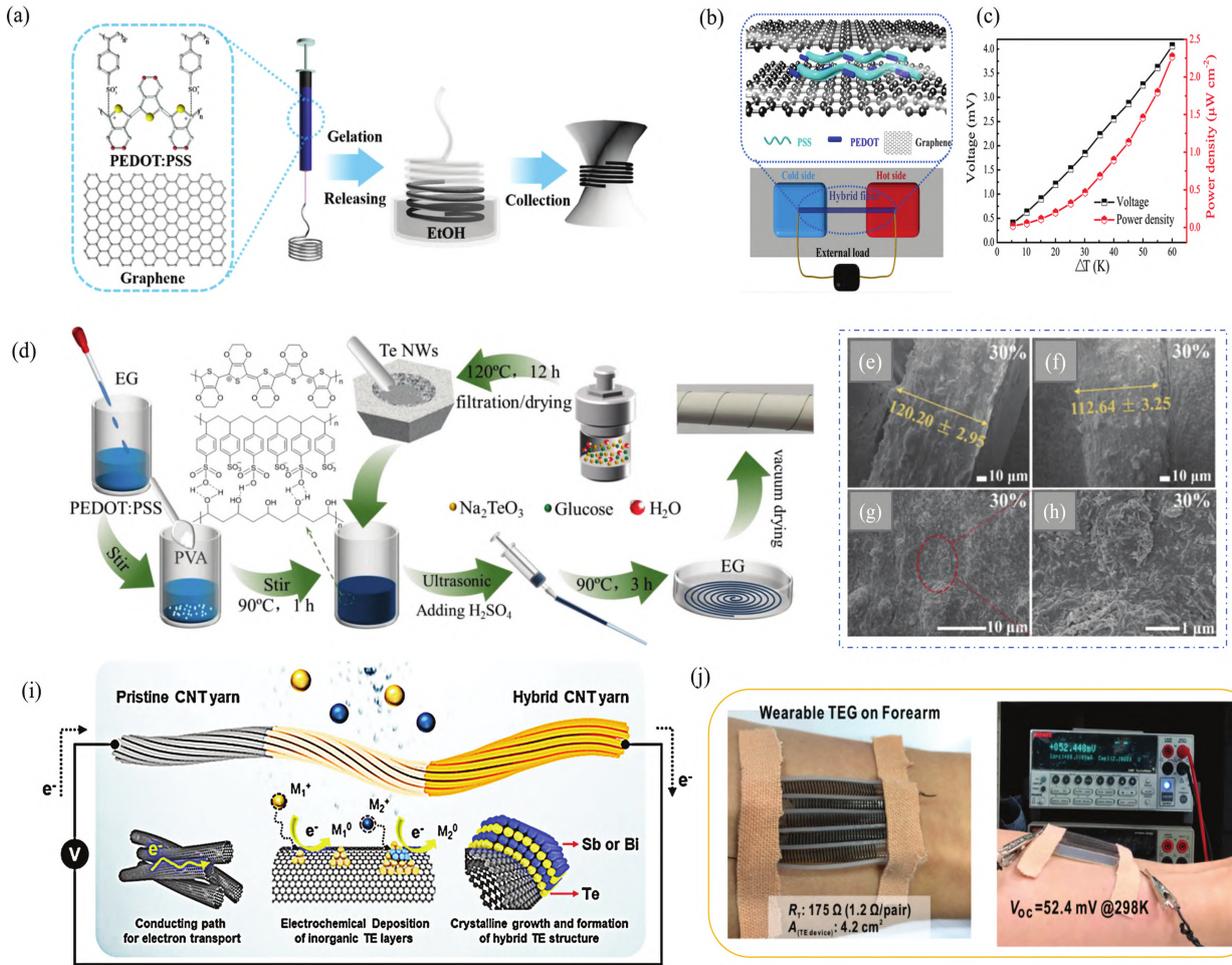


图7 (a) 石墨烯/PEDOT:PSS 复合纤维制备示意图^[49]; (b) 石墨烯/PEDOT:PSS 热电发电机示意图^[49]; (c) 具有三对 P-N 结构的纤维器件在不同温度梯度下的输出特性^[49]; (d) PEDOT:PSS/PVA/Te-NWs 复合纤维的制备示意图^[50]; 经过 EG 处理 (e、g、h) 前和 (f) 后的 PEDOT:PSS/PVA/Te-NWs 复合纤维的 SEM 图^[50]; (i) 电化学沉积 (ECD) 技术制备无机硫化物包覆 CNT 纱线的示意图^[51]; (j) 制备的热电发电机在人体皮肤上的演示^[51] (电子版为彩图)

Fig.7 (a) Schematic illustration for the preparation of the graphene/PEDOT:PSS hybrid fiber^[49]; (b) graphene/PEDOT:PSS thermoelectric generator schematic^[49]; (c) output properties of the fiber device with three pairs of P-N legs at different temperature gradients^[49]; (d) schematic preparation of ternary PEDOT:PSS/PVA/Te-NWs composite fibers^[50]; SEM images of PEDOT:PSS/PVA_{30%}/Te-NW_{35%} fibers (e, g, h) before and (f) after EG post-treatment at 150 °C^[50]; (i) schematic description of the inorganic chalcogenide-coated CNT yarn by electrochemical deposition (ECD) technique^[51]; (j) the demonstration of thermoelectric generator prepared on human skin^[51]

过磁体-线圈结构将外部施加的机械能以切割磁感线的形式转变为电能^[52]。该过程中电能输出功率的大小主要取决于纤维材料的电学性能^[53]和磁学性能^[54],因此制备高性能磁电纤维基能源转换器的关键便是分别获取具备高导电率和高磁场强度的柔性纤维。目前常用的导电纤维多为铜、银等金属。Hyewon 等^[55]采用将聚酯纱线和铜纤维并捻合股的方法,开发了一种兼具高导电性和机械韧性的柔性纱线(见图 8a^[56]),随后将其缠绕成线圈并通过织物包裹后(见图 8b)与服装结合(见图 8c)制备了磁电发电服装。该服装可以从人体运动中获取能量,其通过整流电路后最高输出电压可达到 3.7 V(见图 8d)。此外,除传统的金属导电纤维外,探究连续化生产兼具机械柔性以及高电学性能的纳米纤维工艺对磁电纤维基能源转换器面向轻量、高效的实际应用也具有重要的发展意义。

上述磁电结构虽然能够通过人体运动提供可观的输出功率,但其为刚性磁体直接被缝合至服装中,因此并不具备

一般织物的舒适性,解决该问题的最大挑战就是将刚性磁体柔性纤维化。目前磁性纤维的制备多是直接在聚合物纤维表面物理沉积或混合磁性颗粒,这种方法制备的纤维机械强度差且表面磁性颗粒易脱落^[57],因此难以适用于可穿戴领域。近期,Liu 等^[58]报道了一种颗粒流纺纱方法(见图 9a),其是以条状聚合物包裹高密度磁性粉末的方式来完成具备高延展性、高磁性的柔性纱线生产。最终他们利用该方法制备了由铜线圈包裹的可拉伸的单、双和三股磁性纱线(见图 9b),其中含 20 mg 钕铁硼(Nb₂Fe₁₄B)颗粒的三股磁性纱线能在 25 匝导电线圈的包裹下通过应变产生 43.9 μV 的峰值电压,因此三股磁性纱线可用作传感器来监测人体动作(见图 9c)。同年,Wang 等^[59]采用颗粒流纺纱法开发了一种可在酸性、碱性环境或极端温度下工作的磁电发电服装(见图 9d、e)。所编织的磁电服装可以通过手臂摆动发电,最终可以提供 14.3 V 的峰值输出电压以及 96 mW 的峰值输出功率,能为微型穿戴设备供电(见图 9f)。

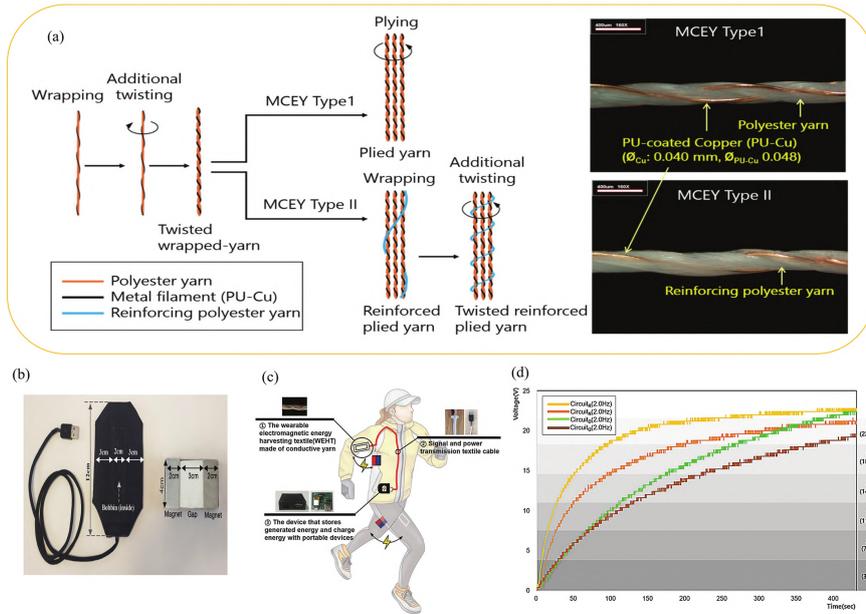


图 8 (a) 导电复合纱的制造工艺和其成品的展示图^[56]; (b) 磁电发电机组成示意图^[55]; (c) 穿戴式人体步行磁电能量收集系统示意图^[55]; (d) 不同整流电路在相同频率(2 Hz)的充电波形以及充电结果的比较^[55] (电子版为彩图)

Fig.8 (a) Manufacturing process of the conductive composite yarns and the display of its finished product^[56]; (b) composition diagram of magnetoelectric generator^[55]; (c) diagram of the wearable electromagnetic energy harvesting system through human walking^[55]; (d) comparison of charging waveforms and charging results of different rectifier circuits at the same frequency (2 Hz)^[55]

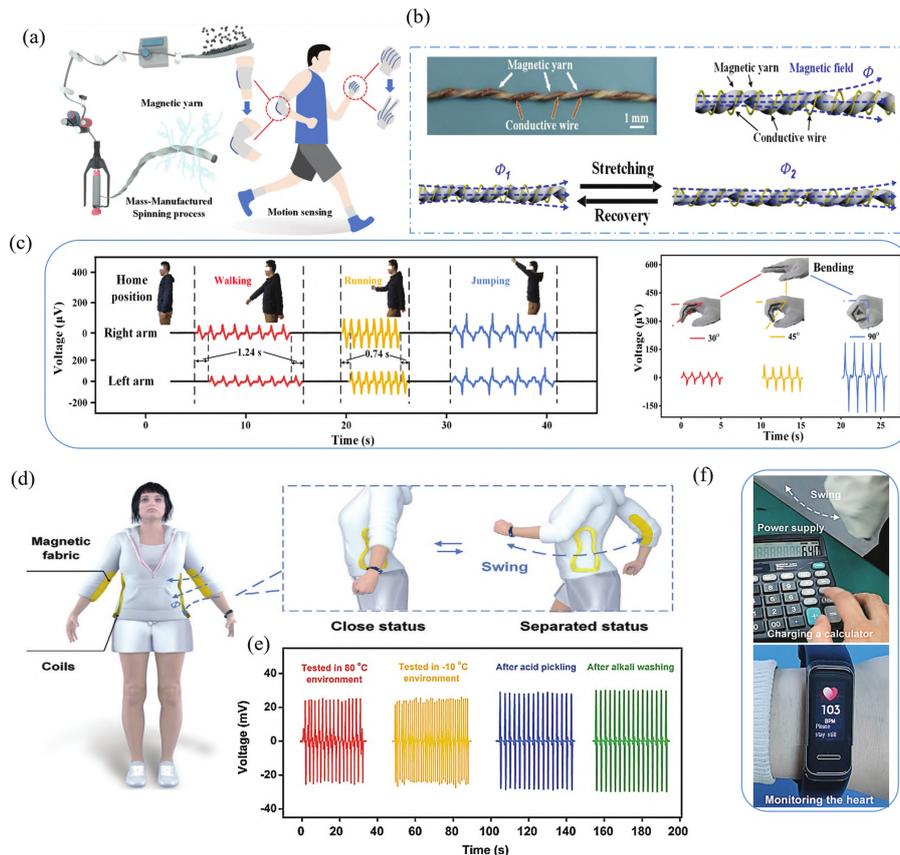


图 9 (a) 颗粒流纺纱工艺示意图^[58]; (b) 可拉伸的自供电传感纱线光学照片及其原理示意图^[58]; (c) $Nb_2Fe_{14}B$ 纱线在传感领域的应用展示^[58]; (d) 磁电服装发电机示意图^[59]; (e) 磁电服装发电机在不同温度和酸碱条件下的输出电压^[59]; (f) 磁电服装发电机在微电子器件领域的应用^[59] (电子版为彩图)

Fig.9 (a) Schematic illustration of particle flow spinning (PFS) method of generating stretchable $Nb_2Fe_{14}B$ magnetic yarns^[58]; (b) optical photo of stretchable self-powered sensing yarn and schematic diagram^[58]; (c) application of $Nb_2Fe_{14}B$ yarn in sensing field^[58]; (d) electromagnetic clothing generator schematic diagram^[59]; (e) output voltage of electromagnetic apparel generator under different temperature and acid-alkali conditions^[59]; (f) application of electromagnetic apparel generator in microelectronic device field^[59]

4 结语与展望

FBECD 凭借独特的结构与电学性能,在柔性、可集成性、能量转换等方面表现出明显的优势,为轻量、便携可穿戴设备的发展提供了强有力的支持。本文主要从制备工艺、性能分析和穿戴应用等方面介绍了近年来压电、热电和磁电 FBECD 的研究进展,对此进行分析总结如下:

(1) 压电聚合物(如聚偏氟乙烯(PVDF)等)凭借优异的机械韧性和化学稳定性被广泛应用于 FBECD 的研究,然而,目前压电聚合物仍具有极化电场要求高和介电常数低等局限性,这限制了其在压电纤维领域的进一步发展。而对于无机压电材料(如钛酸钡(Ba_2TiO_3)等),其与压电聚合物相比具有更高的压电系数以及响应速度。然而,由于材料本身脆性高等,其很难单独应用在柔性曲面结构上,目前主流的解决方法是通过掺杂工艺等将压电陶瓷颗粒附着至柔性有机纤维上,从而构建压电复合纤维,使其具备良好压电性能输出的同时,具有一定的柔韧性和延展性。

(2) 传统的无机热电材料(如碲化铅)虽然具有较高的热电性能,但加工性差、成本高等缺陷使其很难应用于柔性穿戴领域。与传统的无机材料相比,有机导电聚合物具有导热性低、质量轻、柔软、毒性低等特点,是很好的柔性热电材料之一。虽然有机导电聚合物的热电性能仍低于无机半导体材料,但随着人们对柔性基材需求的日益剧增,其仍具有巨大的开发价值。目前已有主流的研究表明,通过整合有机与无机热电材料可获得同时具备高热电性能和机械柔性的热电复合材料,这进一步增大了有机导电聚合物在未来发电、节能穿戴领域的应用前景。

(3) 与热电、压电 FBECD 相比,磁电 FBECD 具有更高的峰值输出功率,同时其结构简单,成本低廉,是一种很有发展潜力的能源转换装置。然而,采用传统物理沉积和湿法纺丝的方法制备的磁性纤维具有磁性差、结构稳定性差、磁性材料易脱落等缺陷,面对日益剧增的高功率智能穿戴设备的需求,利用聚合物包裹磁性颗粒的方法制备具有高稳定性和高机械柔性的磁性纱线已成为一个新的发展方向。

综上所述,FBECD 因优异的机械柔韧性和电学性能在穿戴领域中显现出巨大的发展潜力,同时作为一种具有高度灵活性的自发电装置,其可以将人体周围的机械能和热能收集并转换成电能为穿戴设备供电。然而,相比于平面能源转换器件,FBECD 的发展目前仍面临许多亟待解决的问题与挑战。(1) FBECD 的输出性能明显低于平面能源转换器件,其中电极材料是一个重要的影响因素。目前大部分纤维电极都是由具有高比表面积、高柔性的碳纳米材料制备的,相比于金属电极,其电导率更低,进而导致转换产生的能量过多消耗在材料内阻上,同时活性电极存在一定受力脱落的风险,导致其性能较差。因此,如何获取高电导率的活性电极材料,以及实现各个组分之间的有效复合,是 FBECD 面向社会应用仍存在的核心问题。(2) FBECD 在能量转换中的稳定性与安全性也亟待提高。关于稳定性,可以通过优化 FBECD 的内部结构实现,如合理配置热电器件的 P、N 型结构降低设备内部阻抗和外部接触热阻,进而优化性能稳定性。

关于安全性,可以通过封装保护进行实现,然而,对于 FBECD 弯曲的纤维表面,现有的封装技术无法快速有效地对其形成均匀保护层,因此开发适配于 FBECD 的连续化封装技术及适配材料是接下来的研究重点。(3) FBECD 的规模化制备仍是一个挑战,目前 FBECD 的制备长度通常是厘米级,进一步增加其长度会导致输出性能的迅速下降。为解决此问题,一方面需借鉴相关工业化的经验,同时优化现有工艺,探索新材料、新制备方法,另一方面要结合材料特点与可穿戴要求,设计适合的编织结构,发展舒适、安全、高性能的 FBECD 连续构筑技术,实现其在可穿戴领域的实际应用。

总之,纤维基能源转换器件取得的进步是材料、物理、化学、纺织等多学科研究人员共同努力的成果。在未来,纤维基能源转换器件将朝着高度智能化与集成化发展,并且不再局限于现有的可穿戴领域,有望在通信、医疗、军事等方面改变人们的生活。

参考文献

- Zhang J L, Tong W, Qi H H. *Chinese Journal of Power Sources*, 2017, 41(9), 1377 (in Chinese).
张金龙, 佟微, 漆汉宏. *电源技术*, 2017, 41(9), 1377.
- Zhou M Y, Al-Furjan M S H, Wang B. *Sensors*, 2018, 18(12), 16.
- Zhang Y H, Lee C H, Zhang X R. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2019, 52(45), 8.
- Zhang B L, Wang K, Li J H, et al. *Materials Reports*, 2022, 36(20), 115 (in Chinese).
张佰伦, 王凯, 李嘉辉, 等. *材料导报*, 2022, 36(20), 115.
- Aftab S, Nawaz T, Tahir M B. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(15), 20545.
- Rogdakis K, Karakostas N, Kymakis E. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(6), 3352.
- Zhang Q, Suresh L, Liang Q J, et al. *Advanced Sustainable Systems*, 2021, 5(3), 19.
- Starmer T. *IBM Systems Journal*, 1996, 35(3), 618.
- Duan J J, Feng G, Yu B Y, et al. *Nature Communications*, 2018, 9, 8.
- Wang Z L. *Nano Energy*, 2018, 54, 477.
- Lee H, Roh J S. *Textile Research Journal*, 2019, 89(13), 2532.
- Shi X L, Zou J, Chen Z G. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15), 7399.
- Lu Y, Qiu Y, Cai K F, et al. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(4), 1240.
- Ma W J, Zhang Y, Pan S W, et al. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(12), 7009.
- He W Y, Cheng H H, Qu L T, et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2022, 38(9), 23 (in Chinese).
贺文姬, 程虎虎, 曲良体, 等. *物理化学学报*, 2022, 38(9), 23.
- Zhang P X, Deng B, Sun W T, et al. *Micromachines*, 2021, 12(8), 15.
- Liu Y, Wang Y J. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(3), 625 (in Chinese).
刘洋, 汪尧进. *硅酸盐学报*, 2022, 50(3), 625.
- Yang X, Shen J, Zhang Y Y, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(4), 659 (in Chinese).
杨雄, 沈杰, 张瑶瑶, 等. *硅酸盐学报*, 2021, 49(4), 659.
- Szewczyk P K, Gradys A, Kim S K, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(11), 13575.
- Luo G X, Luo Y Y, Zhang Q K, et al. *Materials*, 2020, 13(6), 10.
- Zhang W X, Zaarour B, Zhu L, et al. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2020, 15, 8.
- Abolhasani M M, Naebe M, Amiri M H, et al. *Advanced Science*, 2020, 7(13), 9.
- Lo W C, Chen C C, Fuh Y K. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6

- (4), 11.
- 24 Liu T, Zhao C, Zhang G H, et al. *Material for Mechanical Engineering*, 2020, 44(6), 82 (in Chinese).
刘婷, 赵程, 张刚华, 等. *机械工程材料*, 2020, 44(6), 82.
- 25 Huang L, Lin S Z, Xu Z S, et al. *Advanced Materials*, 2020, 32(5), 20.
- 26 Chamankar N, Khajavi R, Yousefi A A, et al. *Ceramics International*, 2020, 46(12), 19669.
- 27 Du X X, Zhou Z, Zhang Z, et al. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(2), 331.
- 28 Pan C T, Wang S Y, Yen C K, et al. *ACS Omega*, 2020, 5(28), 17090.
- 29 Mokhtari F, Spinks G M, Fay C, et al. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(4), 15.
- 30 Mokhtari F, Spinks G M, Sayyar S, et al. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(2), 17.
- 31 Zhang L S, Lin S P, Hua T, et al. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(5), 18.
- 32 Chen W Y, Shi X L, Zou J, et al. *Nano Energy*, 2021, 81, 19.
- 33 He Y, Wan C W, Zhang Y K, et al. *Wool Textile Journal*, 2022, 50(3), 124 (in Chinese).
何宇, 万成伟, 张叶珂, 等. *毛纺科技*, 2022, 50(3), 124.
- 34 Lu W, Yang S Q, Liang T H, et al. *Electronic Components and Materials*, 2020, 39(5), 22 (in Chinese).
卢伟, 杨仕清, 梁桃华, 等. *电子元件与材料*, 2020, 39(5), 22.
- 35 Yang L, You H, Tang K C, et al. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2021, 40(10), 14 (in Chinese).
杨龙, 尤汉, 唐可琛, 等. *传感器与微系统*, 2021, 40(10), 14.
- 36 Yi W, Zhao Y J, Wang B Y, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(6), 1111 (in Chinese).
易文, 赵永杰, 王伯宇, 等. *硅酸盐学报*, 2021, 49(6), 1111.
- 37 Li X L, Chen Y P, Han Q, et al. *Chemical Research and Application*, 2021, 33(12), 2420 (in Chinese).
李晓龙, 陈玉萍, 韩茜, 等. *化学研究与应用*, 2021, 33(12), 2420.
- 38 Cai B W, Li J H, Sun H, et al. *Science China Materials*, 2018, 61(9), 1218.
- 39 Blackburn J L, Ferguson A J, Cho C, et al. *Advanced Materials*, 2018, 30(11), 35.
- 40 Jin L L, Sun T T, Zhao W, et al. *Journal of Power Sources*, 2021, 496, 8.
- 41 Park K T, Lee T, Ko Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(5), 6257.
- 42 Zhang Y, Heo Y J, Park M, et al. *Polymers*, 2019, 11(1), 22.
- 43 Jiang F X, Liu C C, Xu J K. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(19), 2063 (in Chinese).
蒋丰兴, 刘聪聪, 徐景坤. *科学通报*, 2017, 62(19), 2063.
- 44 Yang Y, Deng H, Fu Q. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(11), 3130.
- 45 Bao C P, Zhou Y J, Dong L, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20220505.001 (in Chinese).
鲍程鹏, 周亚杰, 董岚, 等. *复合材料学报*, DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20220505.001.
- 46 Kim Y, Lund A, Noh H, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(3), 9.
- 47 Wen N X, Fan Z, Yang S T, et al. *Nano Energy*, 2020, 78, 11.
- 48 Yin S X, Lu W T, Li X Q, et al. *Polymer Bulletin*, 2020, 260(12), 58 (in Chinese).
尹四星, 鹿文涛, 李小全, 等. *高分子通报*, 2020, 260(12), 58.
- 49 Liu J, Liu G Q, Xu J K, et al. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(7), 6165.
- 50 Yang J J, Jia Y H, Liu Y F, et al. *Composites Communications*, 2021, 27, 6.
- 51 Lee T, Lee J W, Park K T, et al. *ACS Nano*, 2021, 15(8), 13118.
- 52 Liu H C, Qian Y, Lee C K. *Sensors and Actuators A-Physical*, 2013, 204, 37.
- 53 Zhang Y Y, Cheng Q F. *Materials China*, 2019, 38(1), 49 (in Chinese).
张媛媛, 程群峰. *中国材料进展*, 2019, 38(1), 49.
- 54 Xiao Z, Zhang J W, Lei L, et al. *Materials Reports*, 2017, 31(15), 153 (in Chinese).
肖珍, 张嘉玮, 雷磊, 等. *材料导报*, 2017, 31(15), 153.
- 55 Lee H, Roh J S. *Fashion and Textiles*, 2021, 8(1), 10.
- 56 Kang S W, Choi H, Park H I, et al. *Sensors*, 2017, 17(11), 10.
- 57 Zhang X, Ai J W, Ma Z, et al. *Nano Energy*, 2020, 69, 12.
- 58 Liu J X, Du Z L, Wang Q, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(1), 2113.
- 59 Wang R, Du Z L, Xia Z G, et al. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(6), 10.

(责任编辑 谢欢)



王昊煜, 2021年6月毕业于西安邮电大学, 获得工学学士学位, 现为西安工程大学纺织科学与工程学院硕士研究生, 在刘哲教授的指导下进行研究, 目前主要研究领域为新型纺织加工与应用。



汪秀琛, 通信作者, 西安工程大学服装与艺术设计学院教授、博士研究生导师。1994年7月西安工程大学纺织品设计专业本科毕业, 2006年西安工程大学服装设计与工程专业硕士毕业, 2014年天津工业大学服装设计与工程专业博士毕业。目前主要从事功能性纺织材料、功能性服装等研究工作。发表论文70余篇, 获授权国家发明专利20余项。



刘哲, 通信作者, 西安工程大学纺织科学与工程学院教授、博士研究生导师。1994年7月西安工程大学针织工程专业本科毕业, 2001年西安工程大学纺织工程专业硕士毕业, 2006年天津工业大学服装设计与工程专业博士毕业。目前主要从事功能性纺织材料及制品等研究工作。发表论文90余篇, 获授权国家发明专利20余项。