复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 1 期 1 月 2021 年
Vol. 38 No. 1 Jan 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200921.006

结构储电碳纤维复合材料研究进展

分享本文

丁颖慧[1]，祁国成*[2]，张博明[1]

（1.北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191；2.帝国理工学院 航空系，伦敦 SW72AZ）

摘 要：复合材料化是航空、航天、国防、交通等装备结构升级的重要趋势。碳纤维复合材料的力学性能优异，同时兼具良好的导电特性，可用于存储和释放电能，实现结构的承载和储/放电一体化，从而达到材料多功能化和结构轻量化。结构储电复合材料通常是采用碳纤维织物作为电极材料，采用具有结构承载和离子导电的多功能聚合物基体为固态电解质，玻璃纤维织物等作为隔膜材料。本文主要对典型结构储电复合材料进行综述，包括结构电池、结构介电电容器和结构超级电容器，详细阐述了三种结构储电复合材料的组分材料、器件工作原理及多功能特性等。通过对比三种结构储电复合材料，概括了结构储电复合材料所面临的问题和挑战，提出了结构储电复合材料的发展趋势。

关键词：碳纤维；复合材料；结构电池；结构介电电容器；结构超级电容器

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)01-0016-09

Recent progress in carbon fiber reinforced composites for electricity storage

DING Yinghui[1], QI Guocheng*[2], ZHANG Boming[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
2. Department of Aeronautics, Imperial College London, London SW72AZ, UK)

Abstract: Composite materialization is an important trend in the structural upgrading of aerospace, defense, transportation, etc. Due to excellent mechanical properties and electrical conductivity, carbon fiber reinforced composites can be used in structural components whilst having the capacity to store/output electrical energy, which realize an integration of load bearing and electrical power charge/discharge. Hence, both the multifunctional material and the lightweight structure can be achieved using such carbon fibre composites. Structural power composites are comprised of carbon fiber electrodes, glass fiber separator and solid electrolytes, which are multifunctional polymer matrix transferreing load from reinforcments and enabling ions to travel between electrodes. This paper reviewed the typical structural power composites, including structural batteries, structural dielectric capacitors and structural supercapacitors. Constituent materials, device working principles and multifunctional characteristics were summarized for three types of structural power composites. The problems and challenges facing structural power composites were eventually dicussed. Insights were given for the development trend of structural power composites.

Keywords: carbon fiber; composite; structural batteries; structural dielectric capacitors; structural supercapacitors

一直以来，化石燃料的消耗和 CO_2 的排放是航空航天和交通运输等领域面临的主要问题。由于碳纤维复合材料具有质轻、高强、耐腐蚀的优异特性，使其在航空航天等领域得到广泛应用。装备结构的复合材料化对于航空器、汽车等减少排放具有重要意义。以波音 787 飞机为例，飞机减重 2 500 kg，可减少 20% 的燃油消耗[1]。

碳纤维具有独特的乱层石墨结构，有一定的

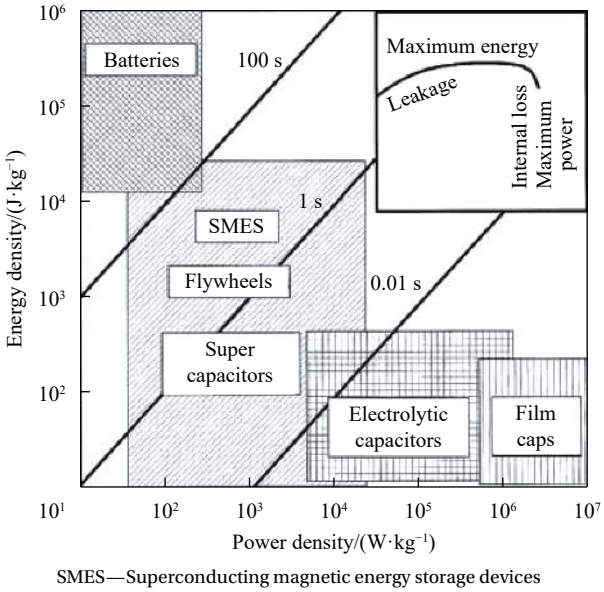
收稿日期：2020-07-20；录用日期：2020-09-07；网络首发时间：2020-09-22 09:05:19
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200921.006
基金项目：国家自然科学基金 (11872086)
通信作者：祁国成，博士，研究方向为复合材料力学及复合材料结构/功能一体化 E-mail: qgc0207@163.com

引用格式：丁颖慧，祁国成，张博明. 结构储电碳纤维复合材料研究进展 [J]. 复合材料学报，2021，38(1)：16-24.
DING Yinghui, QI Guocheng, ZHANG Boming. Recent progress in carbon fiber reinforced composites for electricity storage[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(1): 16-24(in Chinese).

导电特性(电导率一般在2.5~10 S·cm^{-1})，与具备离子导电特性的多功能树脂复合后，碳纤维复合材料可作为结构电极储存和释放电能，实现结构复合材料的多功能化。将力学承载性能和储电功能特性集中在一种材料上，可以进一步实现结构轻量化和装备的节能减排。沃尔沃提出使用储能复合材料作为汽车车身结构，在为汽车提供电能的同时也提供必要的力学支撑[2]。近年来，利用碳纤维电极制备结构电池、结构电容器成为研究热点[3-5]。

一般来说，可以实现电能储存的常见电学器件包括电池(太阳能电池、锂离子电池等)、介电电容器和超级电容器(双电层超级电容和赝电容)等，主要是根据能量密度和功率密度进行区分。能量密度用来衡量设备中储存能量的多少；功率密度表示能量存储/释放的快慢。图1为不同储能设备的功率密度和能量密度[6]。其中，电池的能量密度很大，但功率密度很小。这是由于氧化还原反应的动力学因素限制了功率密度。相反，介电电容器的功率密度很高但能量密度很低。这是由于介电电容器充放电的过程仅仅发生物理极化过程。超级电容器的能量密度和功率密度则处于电池和介电电容器之间。

本文主要总结了近年来结构储电设备(结构电池、结构介电电容器、结构超级电容器)的研究进展。综述了三种结构储电器件的组分材料、工作原理和多功能性能，提出了结构储电复合材料发展的潜在问题和发展方向。



SMES—Superconducting magnetic energy storage devices

图1 不同储能器件的能量密度和功率密度[6]

Fig. 1 Energy density and power density of different energy storage devices[6]

1 结构电池

研究结构电池已经有十几年的历史。电池根据使用性质可分为一次电池、二次电池和燃料电池。二次电池可以实现反复充放电，常见的二次电池有铅酸蓄电池、镍铬电池、镍氢电池和锂离子电池。其中，锂离子电池被认为是最具有发展前景的储能器件[7-8]，具有能量密度高、循环寿命长、无记忆效应等优点。大多数研究将薄膜电池嵌入到复合材料板中，在复合材料具有机械性能的基础上添加电学性能[9]，形成了一种埋入电池的多功能结构，其力学承载相和电学功能相是分离的。本文只讨论采用多功能复合材料形成的结构锂离子电池，与多功能结构不同的是，多功能复合材料的承载相和功能相可发生协同作用，是一种通过多功能材料实现器件的多功能化方式[10]。

1.1 结构电池的工作原理

锂离子电池充放电的过程是在电极发生氧化还原反应。电池的负极材料一般为碳材料，正极为过渡金属氧化物。充电时，锂离子从正极表面脱出，经过电解液到达负极并嵌入到负极材料中；放电时，锂离子从负极脱嵌，通过电解液回到正极。锂离子嵌入的数量越多，电池的容量越大[11]。电池充放电过程发生的氧化还原反应如下：

$$\mathrm{LiMO_2} \underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Li_{1-x}MO_2}+x\mathrm{Li^+}+x\mathrm{e^-} \tag{1}$$

$$\mathrm{C}+x\mathrm{Li^+}+x\mathrm{e^-} \underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Li}_x\mathrm{C} \tag{2}$$

$$\mathrm{LiMO_2}+\mathrm{C} \underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Li}_x\mathrm{C}+\mathrm{Li_{1-x}MO_2} \tag{3}$$

结构电池分为层合板结构电池和纤维结构电池。图2(a)为层合板结构电池的结构[12]，层合板结构电池通常以碳纤维织物作为电池的负极材料，涂覆$LiFeO_4$的金属箔作为正极，玻璃纤维织物作为电池隔膜，采用多功能电解质将各部分黏接起来，形成既能承担力学载荷又具有电化学性能的多功能复合材料。

纤维结构电池是在单根碳纤维尺寸上制备的结构电池，图2(b)为纤维结构电池的结构[12]。Asp等[13]采用约1 000根碳纤维，并在其表面沉积聚合物电解质，制备了纤维结构电池，该方法得到

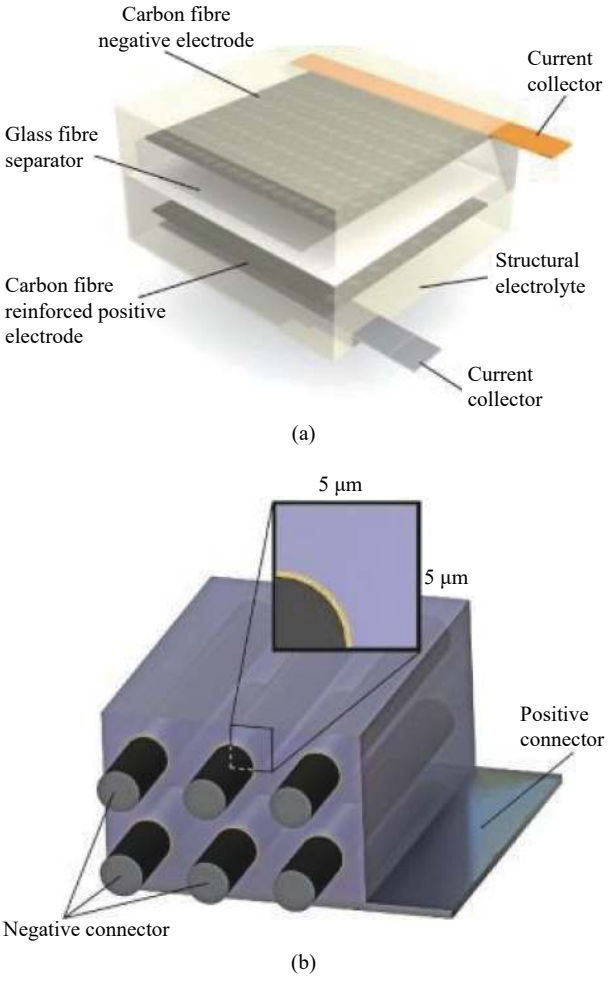


图 2　结构电池示意图[12]: (a) 层合板结构电池; (b) 3D-纤维结构电池

Fig. 2　Schematic diagram of structural battery[12]: (a) Laminated structural battery; (b) 3D-fibre structural battery

的结构电池能量密度可达 10 Wh·kg^{-1}。

Jacques 等[14] 发现电池充放电过程中，锂离子的嵌入和脱出会使碳纤维发生轴向的膨胀和收缩。在第一圈循环中，碳纤维的膨胀部分不可逆，支持了第一个循环中容量损失部分与被困在碳中锂离子有关的假设。在接下来的循环中，碳纤维的膨胀是可逆的。当测量容量接近理论极限 (372 mA·hg^{-1}) 时[15]，嵌锂石墨的轴向膨胀增加到 1%。

1.2　结构电池的研究进展

早期在美国军事实验室 (ARL)，Carlson 等[12] 首次制备了层合板结构电池。该实验以碳纤维织物作为负极，在金属基底上沉积 $LiFePO_4$ 作为正极材料，以玻璃纤维织物作为隔膜，采用传统的聚合物基体作为电解质。这种层合板结构电池虽然具有良好的力学性能，但由于聚合物电解质的离子电导率过低，导致电池的电性能很差。后来，Liu 等[16] 采用短切纤维作为电极增强材料和凝胶态的电解质。虽然凝胶态的电解质与之前的聚合物固态电解质相比具有更高的离子电导率，但整个材料的力学性能大幅下降。力学性能和电学性能间的优化始终是研究的重要目标。

Snyder 等[17] 单独对电池的正负电极进行表征，采用以锂片为对电极的方法制备了纽扣电池。经过电性能测试，碳纤维布 (非织物) 的容量可达 120 mA·h·g^{-1}，$LiFePO_4$ 的容量可达 100 mA·h·g^{-1}。Wong 等[18] 采用上述材料作为结构电池的电极，以玻璃纤维织物为电池隔膜。性能测试结果表明，由于材料与基体的黏结性不佳，导致结构电池力学性能较差；绝缘性能差导致结构电池的电性能未达到预期标准。聚合物基固态电解质的离子电导率差，极大限制了结构电池的电学性能。Greenhalgh 等[19] 以 IMS65 碳纤维织物作为电池的负极材料，金属表面沉积 $LiFePO_4$ 作为正极，采用环氧树脂-离子液体双相固态电解质，其中环氧树脂为基体提供力学性能，离子液体提供离子运输通道，铜箔和铝箔分别与电池的负极和正极链接作为集流器。与聚合物基电解质相比，双相电解质的离子电导率更高，可达 10^{-4} S·cm^{-1}。He 等[20] 提出了一种新型结构电解质，这种复合聚合物电解质是在聚环氧乙烯 (PEO) 中加入 $Li_{6.3}La_3Zr_{1.4}Nb_{0.6}O_{12}$ (LLZNO) 颗粒增强。LLZNO 颗粒的加入可以增加 PEO 的非晶区，并同时提供离子传输通道，从而提高电解质的离子电导率。研究表明，以 $LiFePO_4$ 为正极、PEO-LLZNO 为复合电解质、锂片为负极制备的电池在 60℃、0.5 C 倍率下，其容量可达 153 mA·h·g^{-1}。

Leijonmarck 等[21] 制备了 3D 纤维结构电池，通过电泳的方式在碳纤维表面沉积聚合物电解质。整个电泳装置包括碳纤维单丝组成的丝束 (约为 3 000 根) 作为工作电极，碳纤维丝束 (约为 24 000 根) 作为对电极，金属锂作为参比电极。在锂盐溶液中，整个装置组成电化学电池。研究表明，碳纤维表面的聚合物电解质层约为 470 nm。随后将得到的包裹聚合物电解质的碳纤维与锂片组装成半电池，并对其进行电化学性能测试，在 1 C 下进行充放电，电池的容量达 107 mA·h·g^{-1}，在 10 C 下进行充放电，电池的容量达 260 mA·h·g^{-1}。

1.3　本节小结

碳纤维具有优异的力学性能和电子电导率，适合作为结构电池的负极材料。结构电池主要包括纤维结构电池和层合板结构电池。纤维结构电

池具有更大的内在比表面积，正负极材料间距离小，可提电池的理论电性能。但纤维结构电池的制备工艺复杂，电解质沉积不均匀，导致电池性能与理论值有较大差异。层合板结构电池的的制备工艺相对简单，但复合材料的界面较弱，同时聚合物电解质基体和正极材料的力学性能较差，极大限制了层合板结构电池的力学性能。因此，探索更优异多功能特性的结构电池一直是目前的研究热点。

2 结构电容器

结构电容器是为电能存储提供电容器功能的多功能结构材料。电池具有高能量密度，而电容器在高功率密度方面表现出优异特性。电容器可以分为介电电容器和超级电容器两大类，介电电容器发生物理极化过程，而超级电容器为电化学过程。由于充放电过程不同，超级电容器需要引入电解质，而介电电容不需要电解质。电解质的引入会涉及到器件的使用寿命和安全问题。在使用寿命和安全性上，介电电容器比超级电容器更胜一筹，但在能量存储方面，超级电容器的能量密度更高。

2.1 结构介电电容器

2.1.1 结构介电电容器的基本工作原理

介电电容器是由两个电极及中间的介电材料组成。介电材料被置于两块带有等量异种电荷的平行极板间电场中时，由于极化而在介质表面产生极化电荷，使束缚在极板上的电荷相应增加，以此来维持极板间的电位差不变，这是电容器产生电容的原因[22]。结构电容器通常是一种聚合物基体的结构复合材料，电极之间有介电薄膜，由于碳纤维兼备优异的导电性和力学性能，因此通常采用连续的碳纤维增强聚合物基复合材料作为电容的电极。介电薄膜在防止两电极间发生短路的情况下应尽可能地减小厚度。介电薄膜的相对介电常数越高，电容的容量越大。图 3 为结构介电电容器的结构[22]。图 3(a) 为单个电容的结构，由电极和介电层组成的结构介电电容。电极材料是导电结构材料 (碳纤维增强聚合物基复合材料)，介电薄膜采用结构介电材料 (玻璃纤维增强聚合物基复合材料)。图 3(b) 和图 3(c) 分别为介电电容器的串联和并联的示意图。

2.1.2 结构介电电容器的研究进展

Chung[22] 采用碳纤维增强聚合物基复合板作为电极，40 μm 厚的纤维素纸作为介电薄膜，制备了结构介电电容器。在 2 kHz 下，电容器容量达 1.23 μF·m^{-2}；在 2 MHz 下，电容器容量为 1.17 μF·m^{-2}。其中碳纤维织物中，纤维编织形成的尺寸弯曲增加了电极的比表面积，起到增加电容容量的作用。Carlson 等[12,23] 采用 50 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜作为介电薄膜制备了结构介电电容器。在 0.1 Hz 下，结构介电电容器的容量约为 450 nF·m^{-2}。结果表明，结构电容器具有良好的力学性能，同时在碳纤维复合电极有层间开裂的情况下，电容器的容量仍然保持稳定。Chan 等[24] 分别采用氧化石墨烯纸 (厚度为 4 μm) 和打印纸 (厚度为 98 μm) 作为介电层制备结构介电电容器，结果表明，由于氧化石墨烯纸介电层的厚度较小，其容量为 17 μF·m^{-2}，而打印纸为介电层的结构介电电容器容量为 2.2 μF·m^{-2}。但当频率大于 1 kHz 时，氧化石墨烯纸为介电层的电导率会随频率的增加而增大，导致氧化石墨烯纸为介电层的电容器在频率高于 1 kHz 下失效。而打印纸作为介电层的电容器在 2 kHz 下仍然有效。与此同时，氧化石墨烯对环境湿度非常敏感，很大程度影响了电容器的电行为，限制了电容器的应用。氧化石墨烯介电层间还存在大量气孔，严重降低了器件的力学性能。玻璃纤维的力学性能虽然低于碳纤维，但其价格低廉，可以在结构介电电容中作为介电层材料。O'Brien 等[25] 以玻璃纤维增强环氧树脂复合材料薄膜 (厚度为 108 μm) 作为介电层，以聚酰亚胺薄膜 (厚度为 12.7 μm) 作为电极材料。结果表明，在 100 Hz 下，电容器的容量可达

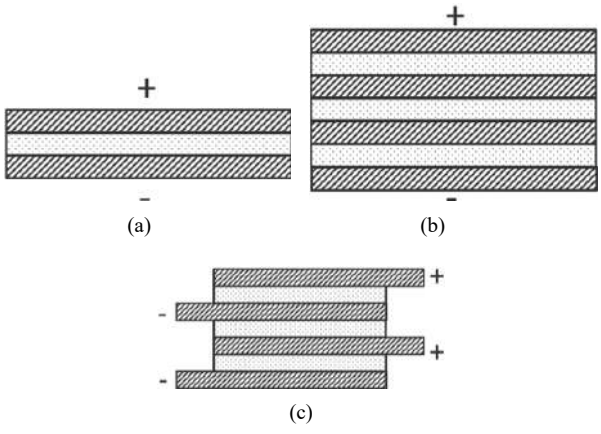


图 3 结构介电电容器的基本结构[22]: (a) 单个电容; (b) 电容器串联;(c) 电容器并联

Fig. 3 Basic structure of structural dielectric capacitor[22]: (a) Single capacitor; (b) Capacitor series; (c) Capacitor parallel connection

482 nF·m^{-2}。介电层材料的相对介电常数越高，极化程度越大，介电电容器的容量越大。$BaTiO_3$ 具有较高的相对介电常数。Luo 等[26] 在打印纸中加入了 $BaTiO_3$ 颗粒作为介电层的增强材料，但与单纯以打印纸作为介电层的电容器相比，改性后的电容器容量反而下降 (从 1.23 μF·m^{-2} 下降到 1.06 μF·m^{-2})。这是由于 $BaTiO_3$ 颗粒的加入增加了介电层的厚度 (从 40 μm 增加到 130 μm)，导致电容容量的降低。

与纤维结构电池类似，介电电容器也可以以单根纤维作为电极，制备同轴结构介电电容器。Lin 等[27] 以碳纤维作为电极，在表面涂附钛酸锶钡 (BST) 作为介电层，BST 层外涂附 Au 作为另一电极。但 BST 层中会有大量气孔，限制了电容器的性能 (容量约为 0.5 μF·m^{-2})。

2.2 结构超级电容器

与结构电池类似，将多功能结构材料用于传统的超级电容器中，使整个器件在拥有电性能的同时还保持优异的力学性能。碳纤维同时具有良好的导电能和力学性能，因此一直是多功能电极的首选材料。超级电容器的电容和能量密度高于介电电容。传统液态电解质极大限制了结构超级电容器的力学性能，因此与结构电池类似，多功能电解质的优化也一直是探究的重要方向。

2.2.1 结构超级电容器的基本工作原理

超级电容器根据工作原理的不同可以分为双电层型超级电容器 (EDLC) 和赝电容型超级电容器。图 4 为超级电容器的充放电原理[28]。图 4(a) 为 EDLC 充放电原理，EDLC 的充放电过程不发生化学变化，主要是通过电解质与电极间形成界面双层，即在双电层电容器中，电解质与电极相互接触，在库仑力和分子原子间相互作用力的影响下，固液界面出现稳定的、符号相反的双层电荷。图 4(b) 为赝电容充放原理，赝电容在充放电过程中，在电极材料表面或体相的二位或三维空间上发生高度可逆的化学吸附-脱附或氧化还原反应，电活性物质发生欠电位沉积。赝电容不仅仅在电极表面，也可以在电极内部产生，因此具有更高的容量[5]。

图 5 为结构超级电容器示意图[29]，以碳纤维织物为电极，隔膜选用具有一定力学性能的电子绝缘材料 (如玻璃纤维织物)。随后在电极间注入多功能电解质，电解质既可以承担力学载荷又可以提供离子传输通道。最后，在电极表面链接集流器即可得到完整的结构超级电容器。

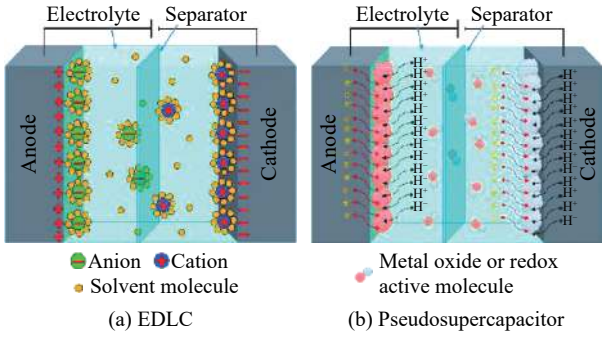
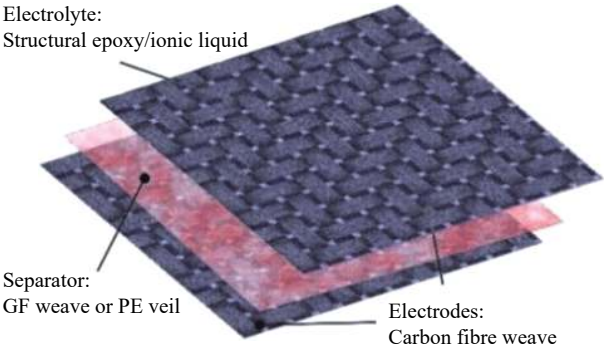


图 4 双电层型超级电容器 (EDLC) 和赝电容型超级电容器的充放电原理[28]

Fig. 4 Schematic representation of electrical double-layer supercapacitor (EDLC) and pseudosupercapacitor[28]



GF—Glass fibre; PE—Polyethylene

图 5 结构超级电容器示意图[29]

Fig. 5 Schematic diagram of structural supercapacitors[29]

2.2.2 结构超级电容器的研究进展

电极的比表面积对超极电容器容量非常重要，普通碳纤维织物的比表面积很低 (0.2 m^2·g^{-1})。为提升电极的比表面积，通常需要对碳纤维表面进行改性。常见的改性方法包括对碳纤维进行活化处理、在纤维表面生长碳纳米管 (CNTs)、表面生长金属氧化物纳米线等。图 6 为不同改性方法的碳纤维比表面积和容量[23]。可以看出，碳气凝胶 (CAG) 改性对碳纤维增加比表面积的效果最为显著，其容量也明显提高。CAG 内存在大量微孔，可有效增加材料的比表面积。与此同时，CAG 的加入可以提高整体力学性能，如压缩强度等。这是由于 CAG 的多孔网络延伸到聚合物电解质基体中，提供了强有力支撑。

Shirshova 等[30] 分别对比了以未改性碳纤维、KOH 活化碳纤维 (ACF) 和工业活化碳纤维 (IACF) 作为电极材料，以环氧树 (MVR444) 基体、聚丙二醇二缩水甘油醚 (PEGDGE) 和聚丙烯腈 (PAN)

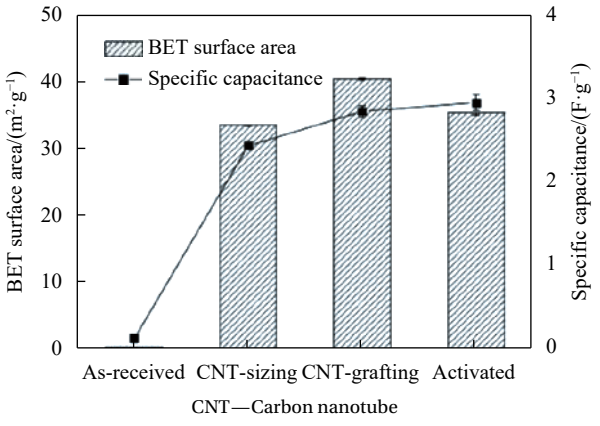


图 6 不同改性方法的碳纤维比表面积和容量[23]

Fig. 6 Specific surface area and specific capacitance of carbon fibre after different surface modifications[23]

为电解质，玻璃纤维织物为隔膜制备的结构超级电容器的力学性能和电性能。表 1 为改性前后碳纤维的力学性能和电性能[30]。可知，IACF 的比表面积虽然很大，但力学性能下降明显，这是由于纤维在加工运输过程中发生断裂导致的。ACF 比表面积增加的同时保证了力学性能，是三种材料中表现最优的电极材料。表 2 为不同结构超级电容器的力学性能和电性能[30]。可知，对于采用 PAN 为电解质基体，以 ACF 作为电极的电容器容量和能量密度均高于以未改性碳纤维为电极的电容器容量。这是由于 ACF 具有更高的比表面积，同时凝胶态的电解质提供了更高的离子电导率。但对比以 PEGDGE 为电解质基体的两个电容器发现，ACF 为电极材料的电容器容量反而下降。这是由于 PEGDGE 基体电解质在样品成型过程中与电极表面的黏结性太差，存在很多气孔，增加了电极和电解质间的接触电阻。总体来说，采用活化后的碳纤维作为电极材料可以提高电容器的抗压强度和模量。

Greenhalgh 等[31] 采用 CNTs 改性碳纤维电极，环氧树脂 (MTM57)-离子液体双相电解质制备结构超级电容器。结果表明，与碳纤维电极的电容器相比，CNTs/碳纤维电容器的容量反而降低 (从 6.98 mF·g^{-1} 降低到 5.00 mF·g^{-1})，这是由于黏性电解质与电极表面的接触不紧密，无法进入到电极表面的孔洞中，产生较大的接触电阻。离子液体的加入也极大地降低了整体复合材料的力学性能。但 CNTs 的引入可以提高材料的剪切强度和剪切模量，对电容器的力学性能产生了积极影响。Qian 等[29] 以 CAGs 为电极改性材料制备了结构超级电容器。结果表明，与碳纤维电极的电容器相比，CAGs/碳纤维电容器的容量明显增加 (从

表 1 碳纤维活化前后的力学性能和电性能[30]

Table 1 Electrical and mechanical properties of untreated and activated carbon fibers[30]

Carbon fiber	S_{BET}/(m^2·g^{-1})	d_{pore}/(nm)	σ_f/MPa	E/GPa	ρ/(mΩ·cm)	C_{sp}/(F·g^{-1})
CF	0.21	5.6	3 290	204	1.54	0.06
ACF	21.39	2.5	3 960	207	1.79	2.63
IACF	1 100	1.9	1 100	40	329	0.10

Notes: S_{BET}—Specific surface area; d_{pore}—Average pore diameter; σ_f—Mechanical single fibre strength; E—Young's modulus; ρ—Electrical resistivity; C_{sp}—Specific capacitance; CF—Unmodified carbon fiber; ACF—KOH activated carbon fiber; IACF—Industrially-activated carbon fiber.

表 2 不同结构超级电容器的力学性能和电性能 (能量密度和功率密度在 2.0 V 的电压下测量)[30]

Table 2 Electrical and mechanical properties of various structural supercapacitors prototypes (Energy and power densities calculated by assuming a supplied voltage of 2.0 V)[30]

Prototype	Electrolyte	C_{sp}/(mF·g^{-1})	Γ/(Wh·kg^{-1})	P/(W·kg^{-1})	E_c/GPa	X_c/MPa
CF/PAN	PC/EC+0.1 mol/L LiTFSI	3.0	0.000870	90.40	—	—
ACF/PAN	PC/EC+0.1 mol/L LiTFSI	55.0	0.010540	71.63	—	—
CF/PEGDGE	0.1 mol/L LiTFSI	4.5	0.000200	8.82	24.57	19.44
ACF/PEGDGE	0.1 mol/L LiTFSI	1.4	0.000003	0.05	38.67	29.35
CF/MVR444	—	—	—	—	33.04	36.21
ACF/MVR444	—	—	—	—	51.07	49.84

Notes: Γ—Energy density; P—Maximum power density; E_c—Compressive modulus normalized to V_f = 55%; X_c—Compressive strength; PAN—Poly(acrylonitrile); PEGDGE—Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether; MVR444—Epoxy resin; LiTFSI—Bis(trifluoromethane) sulfonimide lithium salt; PC—Propylene carbonate; EC—Ethylene carbonate.

10.7 mF·g^{-1} 增加到 71.2 mF·g^{-1})。电性能的增加是由于 CAGs 的引入改善了碳纤维间横向电导率，减小了电极与电解质间的接触电阻。同时 CAGs 提高了整个电容器的力学性能，如层间剪切强度和抗压强度。总之，CAGs 改性碳纤维作为结构超级电容器的电极材料具有旷阔的发展前景。

近年来，由于金属氧化物纳米线具有优异的化学稳定性、高的比表面积、增加界面电荷传输等优点，被广泛用于储能设备中。与此同时，金属纳米线改性的碳纤维复合材料与未处理的碳纤维织物相比，具有更高的强度。Deka 等[32] 研究发现，碳纤维表面引入 CuO 纳米线可以使材料的比表面积达到 132.8 m^2·g^{-1}。以 CuO/碳纤维为电极制备结构超级电容器，结果表明，电容器的容量可达 2 480 mF·g^{-1}。CuO 的引入增强了电极与电解质基体的作用力，明显提高了复合材料整体力学性能。除了在碳纤维电极表面直接进行改性外，还可以通过将碳纤维与其他材料复合的方法制备复合电极。Reece 等[33] 将活化碳布与碳纤维复合作为超级电容器的电极材料，其中活化碳布弥补了碳纤维比表面积低的缺陷 (活化碳布比表面积可达 1 500 m^2·g^{-1})。采用环氧树脂-有机液体双相电解质，以玻璃纤维织物为隔膜，活化碳布和碳纤维复合材料为电极，制备结构超级电容器，其中制备过程采用辅助真空传递模塑 (VARTM) 成型工艺，图 7 为 VARTM 工艺的原理。结果表明，随着环氧树脂含量的增加，虽然电容器的力学性能提高，但电性能明显下降。当环氧树脂与离子液体的质量比为 1∶2 时，电容器的容量可达 101.6 mF·g^{-1}，弯曲模量为 0.3 GPa，弯曲强度为 29.1 MPa。Javaid 等[34] 采用石墨烯纳米片作为改性材料，与碳纤维织物复合得到复合电极，采用双相固态电解质，滤纸作为隔膜。石墨烯纳米片的引入可以增加电极的比表面积。具体的制备工艺原理图如图 8 所示。结果表明，当石墨烯纳米片的质量分数为 10wt% 时，电容器容量为 118.7 mF·cm^{-3}，能量密度为 263.8 Wh·m^{-3}。在力学性能方面，电容器的面内剪切模量为 3.1 GPa。与直接在碳纤维表明进行化学改性相比，将碳纤维电极与其他材料复合制备复合电极的操作步骤相对简单，是一种新型、简便等的制备结构超级电容器的方法。

2.3 本节小结

碳纤维复合材料是优异的电子导电材料，适合作为结构电容器的电极材料。电极优选应具有高比表面积，可以通过对电极材料表面进行改性 (如接枝纳米纤维或纳米管、引入碳气凝胶等) 或与高比表面积的材料复合 (如活性炭)。电极间的

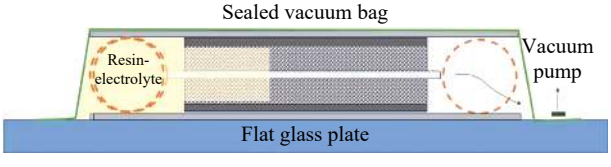


图 7 将环氧-液态电解质浸渍置于玻璃板上的结构超级电容器的辅助真空传递模塑 (VARTM) 原理[33]

Fig. 7 Schematic of vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) process for impregnation of electrolyte-epoxy mixture into structural supercapacitor mounted on a plate[33]

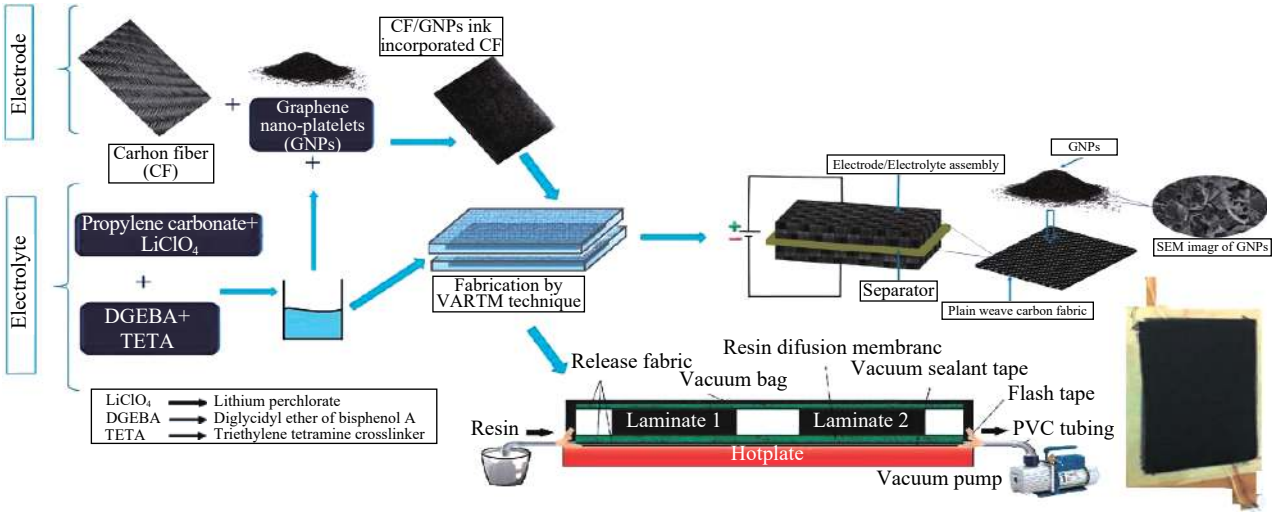


图 8 结构超级电容器复合材料制造工艺原理[34]

Fig. 8 Schematic of structural supercapacitor composite fabrication process[34]

介电薄膜应尽可能薄，减小电极间的距离可以有效提高电容器的功率密度。对于介电电容，介电薄膜应为具有较高电阻率的高绝缘材料。对于超级电容器，介电薄膜(即隔膜材料)同时是离子导体和电子绝缘体。

与结构电池类似，复合材料间的界面问题和超级电容器中多功能电解质的性能优化是目前研究需要攻克的主要难题。

3 总结

主要介绍了一种新型的多功能复合材料——结构储电复合材料，可以同时具备承担力学载荷和储存电性能两种功能。综述了结构电池和结构电容器两类结构储能复合材料的研究进展，其中结构电容器包括结构介电电容器和结构超级电容器。

对于结构电池，本文阐述了碳纤维的理论容量和锂离子嵌入脱出对碳纤维的影响，及层合板结构电池和纤维结构电池的特点和研究进展，包括多功能电解质材料的选择和配方的探究；对于结构电容器，本文也阐述了碳纤维电极的性能，但与结构电池不同，电容器的充放电过程不涉及氧化还原反应，超极电容器的电性能依赖于电极的高比表面积。因此，本文对增加电极比表面积的改性方案做出详细评估和讨论，也描述了不同结构介电电容器的介电薄膜材料和结构超级电容器的电解质配方对器件性能的影响。

为实现多功能储能系统的成熟应用，目前面临的最大困难是结构电极改性、多功能隔膜(电介质)和多功能固态电解质的制造，优化其力学性能和电性能，主要的问题和挑战有以下几方面：

(1) 电极材料的导电性和比表面积是影响器件电性能的重要因素，对电极表面进行改性是目前增加电极比表面积和导电性的主要方法，但改性后电极的力学性能由于纤维/树脂界面黏结变弱，往往会下降；

(2) 固态电解质的离子电导率低，力学性能与电性能相互制约，限制了器件的整体性能，同时，电解质与电极间的界面性能是需要解决的关键问题，过高的界面电阻会严重降低材料的电性能；

(3) 隔膜材料的选择也至关重要，常用的玻璃纤维隔膜虽然有较好的力学性能，但厚度较大，孔隙率偏低，影响了整体电性能的进一步提高。

总的来讲，结构储电复合材料是一种新兴的材料，也是一种全新的结构，更是一种具备一定充放电能力的电学器件。预计未来将会开发更多新的结构储电碳纤维复合材料，在航空航天等工程领域会得到更多的应用，达到更高水平。

参考文献：

[1] 杨小平, 黄智彬, 张志勇, 等. 实现节能减排的碳纤维复合材料应用进展[J]. 材料导报, 2010, 24(3)：1-5, 20.
YANG Xiaoping, HUANG Zhibin, ZHANG Zhiyong, et al. Application progress of carbon fiber composite materials for energy saving and emission reduction[J]. Materials Review，2010，24(3)：1-5, 20(in Chinese).

[2] 薛军. 瑞典研制具有高抗拉强度碳纤维锂电池材料[J]. 电动自行车, 2014(7)：46-48.
XUE Jun. Sweden develops carbon fiber lithium battery materials with high tensile strength[J]. Electric Bicycle，2014(7)：46-48(in Chinese).

[3] YU Y, ZHANG B, FENG M, et al. Multifunctional structural lithium ion batteries based on carbon fiber reinforced plastic composites[J]. Composites Science and Technology，2017，147：62-70.

[4] SHAO Y, EL-KADY M F, SUN J, et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors[J]. Chemical Reviews，2018，118(18)：9233-9280.

[5] SNYDER J F, O'BRIEN D J, WETZEL E D. Structural batteries, capacitors and supercapacitors[M]//DUDNEY N J, WEST W C, NANDA J. Handbook of solid state batteries (Second Edition). Washington: World Scientific, 2015: 659-699.

[6] CHRISTEN T, CARLEN M W. Theory of Ragone plots[J]. Journal of Power Sources，2000，91(2)：210-216.

[7] DINCER I. Renewable energy and sustainable development: A crucial review[J]. Renewable and Sustainable Enerdy Reviews，2000，4(2)：157-175.

[8] PANWAR N L, KAUSHIK S C, KOTHARI S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews，2011，15(3)：1513-1524.

[9] THOMAS J P, QIDWAI M A. Mechanical design and performance of composite multifunctional materials[J]. Acta Materialia，2004，52(8)：2155-2164.

[10] THOMAS J, QIDWAI M. The design and application of multifunctional structure-battery materials systems[J]. JOM，2005，57(3)：18-24.

[11] 张瑞. 金属硅储锂性能的研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2013.
ZHANG Rui. Lithium storage property of metallic silicon[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2013(in Chinese).

[12] CARLSON T, DANIEL O, WYSOCKI M, et al. Structural ca-

pacitor materials made from carbon fibre epoxy composites[J]. Composites Science & Technology, 2010, 70(7): 1135-1140.

[13] ASP L, ALEXANDER B, GÖRAN L, et al. Battery half cell, a battery and their manufacture: United States, 20150180086[P]. 2015-06-25.

[14] JACQUES E, KJELL M H, ZENKERT D, et al. Expansion of carbon fibers induced by lithium intercalation for structural electrode applications[J]. Carbon, 2013, 59: 246-254.

[15] KJELL M H, JACQUES E, ZENKERT D, et al. PAN-based carbon fiber negative electrodes for structural lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(12): 1455-1460.

[16] LIU P, SHERMAN E, JACOBSEN A. Design and fabrication of multifunctional structural batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 646-650.

[17] SNYDER J F, CARTER R H, WONG E L, et al. Multifunctional structural composite batteries[C]//Proceedings of Society for the Advancement of Materiel and Process Engineering (SAMPE) 2006 Fall Technical Conference. Dallas: SAMPE, 2006.

[18] WONG E L, BAECHELE D M, XU K, et al. Design and processing of structural composite batteries[C]//Proceedings of Society for the Advancement of Materiel and Process Engineering (SAMPE) 2007 Symposium and Exhibition. Baltimore: SAMPE, 2007.

[19] GREENHALGH E. Storage composite structural power storage for hybrid vehicles[C]//Proceedings of the 15th European Conference on Composite Materials. Venice: ECCM, 2012.

[20] HE K, CHEN C, FAN R, et al. Polyethylene oxide/garnet-type $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Nb_{0.6}O_{12}$ composite electrolytes with improved electrochemical performance for solid state lithium rechargeable batteries[J]. Composites Science & Technology, 2019, 175: 28-34.

[21] LEIJONMARCK S, CARLSON T, LINDBERGH G, et al. Solid polymer electrolyte-coated carbon fiber for structural and novel micro batteries[J]. Composites Science and Technology, 2013, 89: 149-157.

[22] CHUNG D D L. Development, design and applications of structural capacitors[J]. Applied Energy, 2018, 231: 89-101.

[23] CARLSON T, ASP L E. Structural carbon fibre composite/PET capacitors: Effects of dielectric separator thickness[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 49: 16-21.

[24] CHAN K Y, JIA B, LIN H, et al. Design of a structural power composite using graphene oxide as a dielectric material layer[J]. Materials Letters, 2018, 216: 162-165.

[25] O'BRIEN D J, BAECHLE D M, YURCHAK O B, et al. Effect of processing conditions and electrode characteristics on the electrical properties of structural composite capacitors[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 68: 47-55.

[26] LUO X, CHUNG D D L. Carbon-fiber/polymer-matrix composites as capacitors[J]. Composites Science & Technology, 2001, 61(6): 885-888.

[27] LIN Y, ZHOU Z, SODANO H A. Barium titanate and barium strontium titanate coated carbon fibers for multifunctional structural capacitors[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 47(12): 1527-1533.

[28] CHEN X, PAUL R, DAI L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage[J]. National Science Review, 2017, 4(3): 453-489.

[29] QIAN H, KUCERNAK A R, GREENHALGH E S, et al. Multifunctional structural supercapacitor composites based on carbon aerogel modified high performance carbon fiber fabric[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(13): 6113-6122.

[30] SHIRSHOVA N, QIAN H, SHAFFER M S P, et al. Structural composite supercapacitors[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2013, 46: 96-107.

[31] GREENHALGH E S, ANKERSEN J, ASP L E, et al. Mechanical, electrical and microstructural characterisation of multifunctional structural power composites[J]. Journal of Composite Materials, 2015, 49(15): 1823-1834.

[32] DEKA B K, HAZARIKA A, KIM J, et al. Multifunctional CuO nanowire embodied structural supercapacitor based on woven carbon fiber/ionic liquid-polyester resin[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 87: 256-262.

[33] REECE R, LEKAKOU C, SMITH P A. A structural supercarpacitor based on activated carbon fabric and a solid electrolyte[J]. Materials Science & Technology, 2019, 35(3): 368-375.

[34] JAVAID A, ZAFRULLAH M B, KHAN F U H, et al. Improving the multifunctionality of structural supercapacitors by interleaving graphene nanoplatelets between carbon fibers and solid polymer electrolyte[J]. Journal of Composite Materials, 2018, 53(10): 1401-1409.