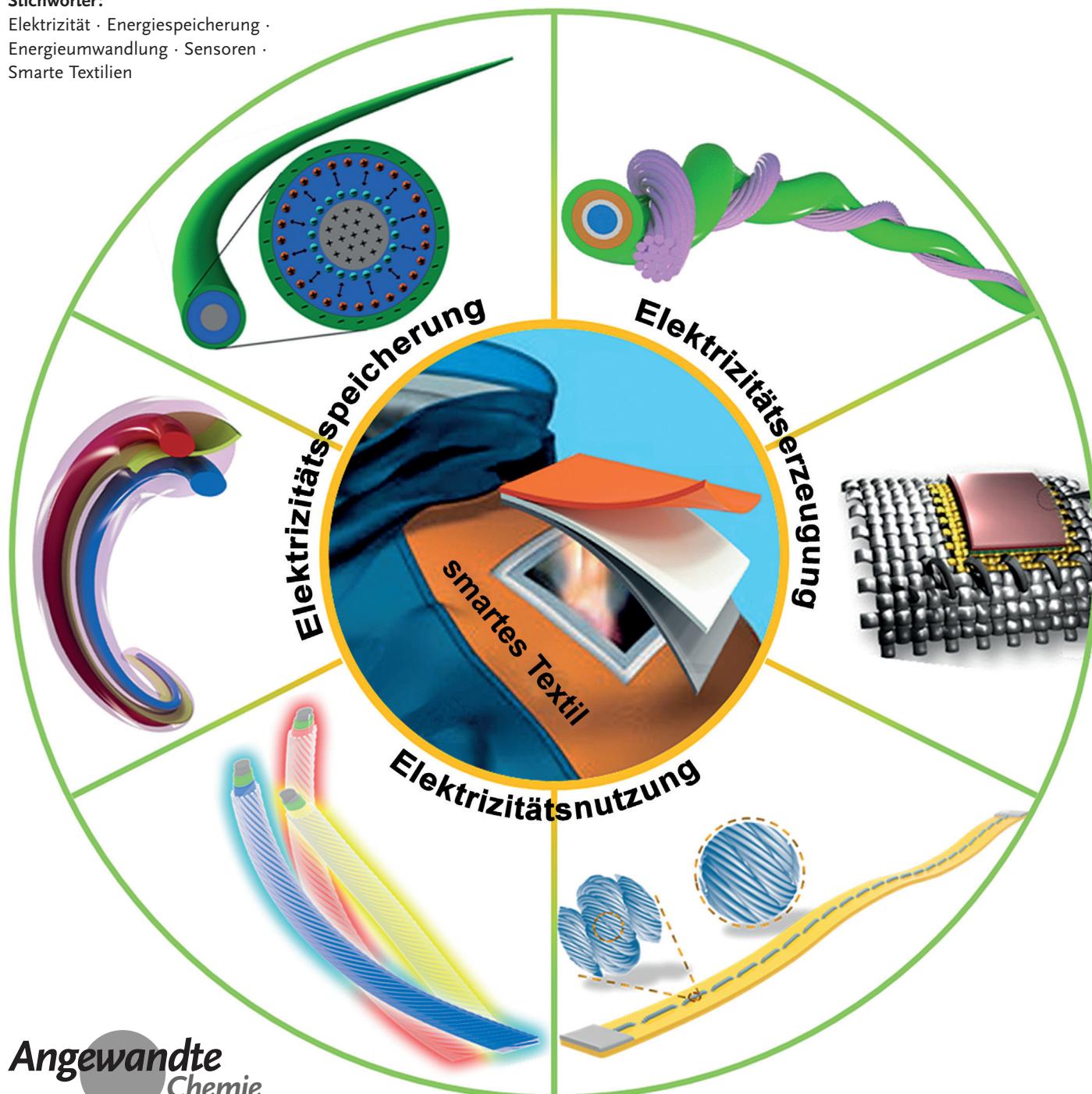


Smarte elektronische Textilien

Wei Weng⁺, Peining Chen⁺, Sisi He, Xuemei Sun* und Huisheng Peng*

Stichwörter:

Elektrizität · Energiespeicherung ·
Energieumwandlung · Sensoren ·
Smarte Textilien



Dieser Aufsatz beschreibt den aktuellen Forschungsstand auf dem Gebiet der tragbaren Elektronik („smarte“ Textilien). Wir diskutieren die hauptsächlichen Anwendungsformen smarter elektronischer Textilien zur Erzeugung, Speicherung und Nutzung von Elektrizität mit dem Fokus auf funktionellen Materialien. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Integration dieser Einzelfunktionen. Verbleibende Herausforderungen werden aufgezeigt und Hinweise für zukünftige Entwicklungsrichtungen gegeben.

1. Einführung

Textilien haben seit jeher die zivilisatorische Entwicklung des Menschen begleitet, angefangen von einfachen Fellen, über webfähige Materialien wie Seide und Baumwolle, bis hin zu modernen Synthetikfasern wie Nylon und Kevlar. Vor dem Hintergrund der elektronischen Revolution bieten sich nun völlig neue Perspektiven für die Entwicklung funktioneller Textilien. Eine faszinierende Vorstellung sind z.B. stromerzeugende Kleidungsstücke, die mechanische Energie oder Sonnenenergie in Elektrizität umwandeln und damit tragbare elektronische Geräte wie Smartphones selbstständig aufladen können. Eine andere Idee sind Textilien mit integrierten elektronischen Funktionseinheiten wie Displays oder Sensoren. Tatsächlich stoßen diese Technologien auf ein großes allgemeines Interesse, und verschiedenste Funktionalitäten sind bereits in Form smarter Textilien realisiert worden.

Klar ist dabei, dass herkömmliche, planare Systeme nicht den Anforderungen tragbarer elektronischer Funktionseinheiten genügen können. Dementsprechend wurden große Anstrengungen unternommen, um organische Solarzellen sowie thermoelektrische und piezoelektrische Bauelemente in Textilien einzuarbeiten. Nehmen wir z.B. die organische Solarzelle: Die Ausgangsleistung einer planaren Solarzelle schwankt normalerweise mit dem Einfallswinkel des Lichts, was für bestimmte Anwendungsformen problematisch sein kann. Hierfür wurden Solarzelltextilien entwickelt, die eine stabile, vom Lichteinfallswinkel unabhängige Ausgangsleistung zeigten. Als zweites Beispiel wurden elektrochemische Energiespeichereinheiten wie Lithiumionenbatterien und Superkondensatoren in Textilien eingearbeitet und zeigten hohe elektrochemische Leistungen. Ein dritter Fall sind strombetriebene Elemente wie Farbdisplays und Aktuatoren, die ebenfalls in effizienter Weise in Kleidungsstücke eingearbeitet worden sind. In jüngerer Zeit werden zudem Versuche unternommen, die genannten Funktionalitäten in elektronischen Textilien zu kombinieren.

Verglichen mit herkömmlichen planaren und massiven Strukturen bietet die Textilstruktur spezielle Vorteile. Normale elektronische Baueinheiten sind unelastisch; planare elektronische Bauelemente können zwar in Form dünner Filme hergestellt werden, die dann flexibel sind, allerdings lassen sie sich im Allgemeinen nur in eine Richtung verformen, und oft versagen sie beim Verdrehen oder anderen starken Verformungen. Hingegen besteht eine smarte Textilie typischerweise aus Fasern, die starke und komplexe Verformungen gut und mit hoher Stabilität vertragen. Smarte Tex-

Aus dem Inhalt

1. Einführung	6249
2. Elektrizitätserzeugende Textilien	6250
3. Textilien für die Elektrizitätsspeicherung	6255
4. Elektronische Textilien	6259
5. Elektrische Multifunktionstextilien	6266
6. Zusammenfassung und Ausblick	6272

tilien sind außerdem weich und können sich gut an gekrümmte Oberflächen anschmiegen, was mit massiven oder planaren Bauelementen ebenfalls schwer gelingt. Nicht zuletzt ist das geringe Gewicht smarter Textilien ein wichtiger Aspekt in der Mikroelektronik.

Die verschiedenartigen Funktionalitäten smarter Textilien wurden durch die Verwendung unterschiedlicher funktioneller Materialien realisiert. Zum Beispiel wurden photoaktive Materialien in Fasern oder Textilelektroden integriert, um Solarzellen zur Elektrizitätserzeugung herzustellen. Elektrochemisch aktive Materialien wurden zur Fertigung von Energiespeicherelementen verwendet, und auch Sensormaterialien, die elektrisch betriebene Farb- oder Gestaltänderungen generieren, wurden benutzt. Durch die Kombination verschiedener Materialien könnten multiple Funktionalitäten generiert werden.

Der Schwerpunkt dieses Aufsatzes liegt daher auf den funktionellen Materialien für die Herstellung smarter elektronischer Textilien. Wir betrachten Systeme für die Stromerzeugung, die Energiespeicherung und für Farbdisplays und Aktuatoren, die elektrisch betrieben werden. Ein weiterer Fokus liegt auf der Integration/Kombination verschiedener Funktionalitäten. Gegenwärtige Herausforderungen werden ebenfalls thematisiert, um zukünftige Forschungsrichtungen aufzuzeigen.

[*] Dr. W. Weng,^[+] P. Chen,^[+] S. He, Dr. X. Sun, Prof. H. Peng
State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Collaborative Innovation Center of Polymers and Polymer Composite Materials, Department of Macromolecular Science, and Laboratory of Advanced Materials, Fudan University
Shanghai 200438 (China)
E-Mail: sunxm@fudan.edu.cn
penghs@fudan.edu.cn

Prof. H. Peng
State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University
Shanghai 201620 (China)

[†] Beide Autoren trugen zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit bei.

2. Elektrizitätserzeugende Textilien

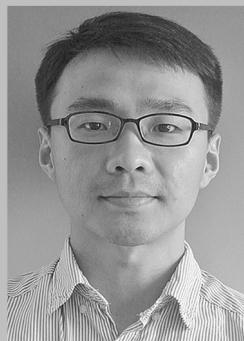
Elektronische Geräte benötigen Strom, deshalb beginnen wir unsere Diskussion mit smarten Textilien, die Strom aus anderen Energiequellen erzeugen. Die am leichtesten verfügbaren Energieformen, die wir aus der Umwelt beziehen können, sind Licht, Wärme und mechanische Energie. Der photovoltaische, thermoelektrische und piezoelektrische Effekt können genutzt werden, um Sonnenlicht, Schwingungen der Umgebungstemperatur bzw. Bewegungsenergie in elektrische Energie umzuwandeln.^[1,2] Diese Effekte sind am besten erforscht und werden nachstehend diskutiert.

2.1. Umwandlung von Licht

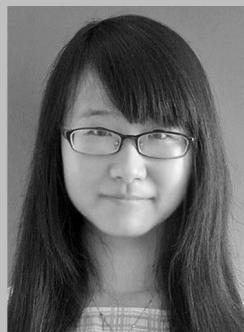
Der photovoltaische Effekt erzeugt Elektrizität aus Licht und ist über Jahrzehnte intensiv erforscht worden. Elektronen im Valenzband absorbieren Lichtenergie und werden in das Leitungsband angeregt, wo sie sich frei bewegen können. Im Leitungsband wandern die angeregten Elektronen bis zu einer Kontaktfläche, wo sie über ein vorhandenes Potential in



Wei Weng ist derzeit Postdoktorand am Department of Macromolecular Science and Laboratory of Advanced Materials an der Fudan University. Er erhielt 2005 seinen B.E. in Materialwissenschaften und promovierte 2011 an der Shanghai Jiao Tong University. Sein Forschungsinteresse gilt Nanomaterialien und Verbundstoffen für die Energiespeicherung und Anwendungen in der Luftfahrt.



Peining Chen ist derzeit Doktorand am Department of Macromolecular Science and Laboratory of Advanced Materials an der Fudan University. Er erhielt 2010 seinen B.E. in Chemieingenieurwesen an der Sichuan University und 2012 seinen M.S. in Polymerchemie und -physik an der Sun Yat-Sen University. Seine Forschungen betreffen Aktuator- und Sensormaterialien.



Sisi He erhielt 2011 ihren B.S. in Materialwissenschaften an der Northeastern University und 2014 ihren M.S. an der Tianjin University. Derzeit promoviert sie in makromolekularer Chemie an der Fudan University über die Anwendung von Kohlenstoffnanoröhren in responsiven und energieerzeugenden Bauelementen.

ein anderes Material transportiert werden und so einen elektrischen Strom erzeugen.^[3] Solarzellen sind das häufigste Bauelement, um diesen Prozess zu realisieren. Während die herkömmlichen Solarzellen planar sind, existieren mittlerweile Solarzellen der dritten Generation, einschließlich farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSCs), Polymersolarzellen und Perowskitsolarzellen, die durch lösungsbasierte Verfahren in photovoltaische Textilien integriert werden können. Typischerweise werden diese Solarzellen der dritten Generation zunächst auf faserförmige Substrate aufgebracht, die dann zu photovoltaischen Textilien gewoben werden.^[4]

2.1.1. Faserförmige Solarzellen

Es existieren zwei Hauptarchitekturen von faserförmigen Solarzellen: gedrehte und koaxiale Strukturen. Bei der gedrehten Struktur wird das photoaktive Material auf einer Faserelektrode abgeschieden und anschließend mit einer weiteren Faserelektrode eingedreht (Abbildung 1a und b). Bei der coaxialen Struktur wird eine dünne Schicht des Elektrodenmaterials auf der mit dem photoaktiven Material beschichteten Faserelektrode abgeschieden (Abbildung 1c). Die gedrehte Struktur ist besser geeignet für die kontinuierliche Produktion und wurde in den letzten Jahren am meisten untersucht, während die koaxiale Struktur häufig als Modell für neue photovoltaische Bauelemente erforscht wird, die dem schichtförmigen Design konventioneller planarer Strukturen nachempfunden sind.

Eine Vielzahl von Materialien wurde in Faserelektroden verarbeitet. Anfänglich wurden vor allem Metalldrähte als Faserelektroden verwendet, aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit und niedrigen Kosten.^[5] Zum Beispiel



Xuemei Sun ist derzeit Postdoktorand am Laboratory of Advanced Materials an der Fudan University. Sie erhielt 2008 ihren B.E. in Polymerwissenschaften an der East China University of Science and Technology und promovierte 2013 in makromolekularer Chemie an der Fudan University. Ihre Forschung gilt responsiven Polymer/CNT-Verbundmaterialien.



Huisheng Peng ist Professor am Department of Macromolecular Science and Laboratory of Advanced Materials an der Fudan University. Er erhielt 1999 seinen B.E. in Polymerwissenschaften an der Donghua University und 2003 seinen M.S. in makromolekularer Chemie an der Fudan University und promovierte 2006 in Chemical Engineering an der Tulane University, USA. Anschließend forschte er am Los Alamos National Laboratory, bevor er 2008 an die Fudan University zurückkehrte. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Synthese von CNT/Polymer-Verbundmaterialien und deren Anwendung in der Energieerzeugung.

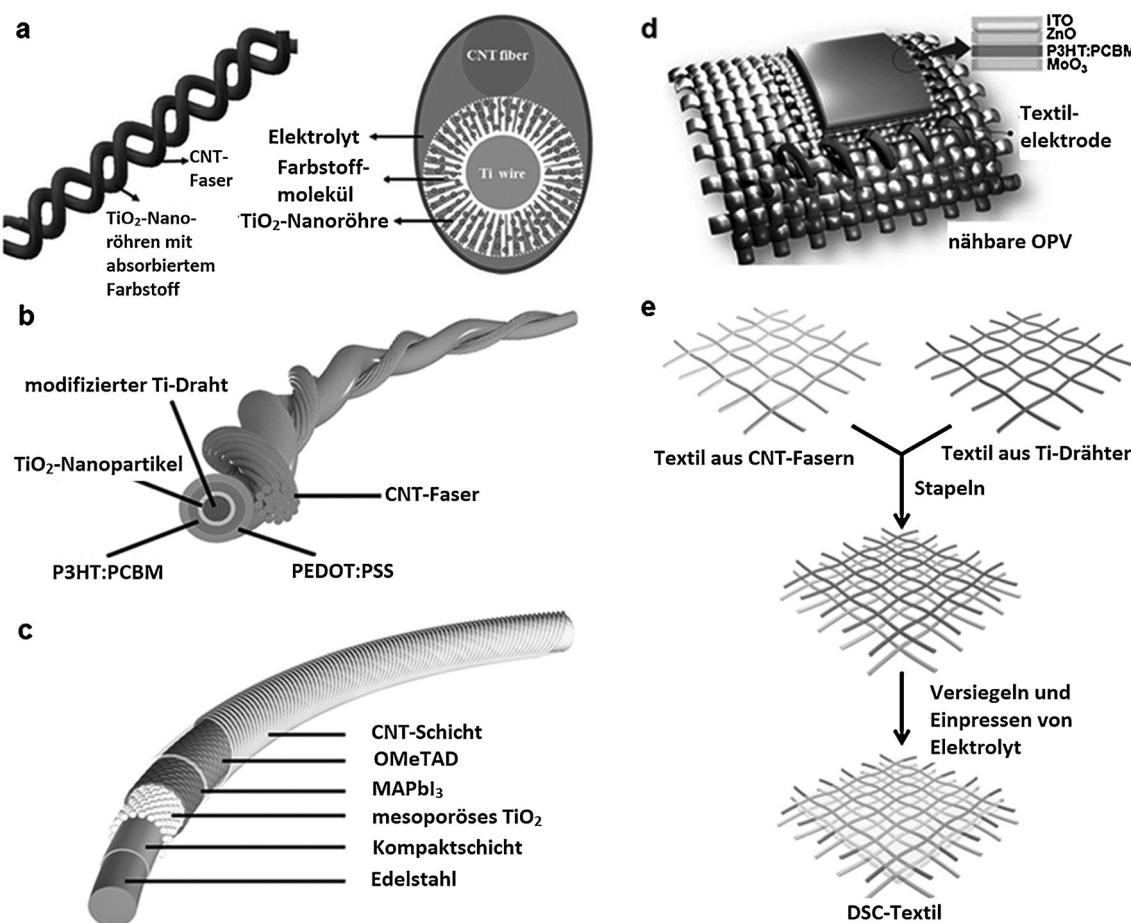


Abbildung 1. Faser- und textilförmige Solarzellen: a) Gedrehte faserförmige Farbstoffsolarzelle basierend auf einem Ti-Draht und einer CNT-Faser. b) Gedrehte faserförmige Polymersolarzellen. c) Koaxiale faserförmige Perowskitesolarzelle. $\text{MAPbI}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, OMeTAD = 2,2',7,7'-Tetrakis-(*N,N*-di-*para*-methoxyphenylamin)-9,9-spirobifluoren. d) Konzept einer nähbaren organischen photovoltaischen Zelle auf einer Textilelektrode. e) Produktion eines DSSC-Textils aus CNT-Fasern und Ti-Drähten. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [7, 14, 16, 21, 26], Copyright 2012 Wiley-VCH; 2014 Wiley-VCH; 2014 Wiley-VCH; 2014 Elsevier; 2014 Wiley-VCH.

wurde ein Edelstahldraht mit TiO_2 -Nanopartikeln als Arbeitselektrode beschichtet und dann mit einem Platindraht als Gegenelektrode eingedreht, um eine faserförmige DSSC zu erzeugen.^[6] Allerdings lösten sich die aufgetragenen TiO_2 -Nanopartikel leicht ab, und der Wirkungsgrad des Bauelements ging insbesondere beim Biegen der Faser schnell nach unten. Um die Eigenschaften zu verbessern, wurden TiO_2 -Nanoröhren direkt auf einem Titandraht gezüchtet (Abbildung 1a).^[7] Allerdings entstanden beim Eindrehen ungünstige Lücken zwischen den Metalldrähten. Aus diesem Grund wurde eine der Metallelektronen, z.B. der Platindraht,^[8] durch eine flexible Polymerfaser ersetzt, deren niedrige elektrische Leitfähigkeit jedoch ebenfalls den Wirkungsgrad der Faser minderte. In jüngsten Forschungen wurden Kohlenstoffnanomaterialien wie Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und Graphen als Fasermaterialien verwendet, die gleichzeitig über eine hohe elektrische Leitfähigkeit, hohe Zugfestigkeit und hohe elektrokatalytische Aktivität verfügen.^[7,9] Eine faserförmige DSSC aus zwei eingedrehten CNT-Fasern zeigte einen relativ niedrigen Wirkungsgrad von 2.94%.^[10] Der Wirkungsgrad konnte auf 8.36% gesteigert werden, indem ausgerichtete TiO_2 -Nanoröhren auf einem Ti-Draht als Ar-

beitselektrode gezüchtet und Platin nanopartikel auf der CNT/Graphen-Hybridfaser als Gegenelektrode abgeschieden wurden.^[11] Die ausgerichtete Struktur der TiO_2 -Nanoröhren, die hohe Beladung mit Platin nanopartikeln und die interagierenden CNT- oder Graphenstrukturen des Kohlenstoffnanomaterials tragen zur verbesserten photovoltaischen Leistung bei.

Die ersten faserförmigen DSSCs enthielten typischerweise einen flüssigen Elektrolyten, der eventuell auslaufen kann. Um dieses Problem zu vermeiden, wurden Versuche unternommen, den flüssigen Elektrolyten zu ersetzen, dabei sank allerdings der Wirkungsgrad deutlich auf 3.51%.^[12] Um einen höheren Wirkungsgrad bei besserer Stabilität zu erreichen, wurden daher reine Festkörpersolarzellen in Faserform hergestellt (Abbildung 1b).^[13,14] Ein kontinuierlicher lösungsbasierter Prozess wurde verwendet, um eine faserförmige gedrehte Polymersolarzelle mit einem Wirkungsgrad von 3.8% aus einem photoaktiven polymerbeschichteten Elektrodenkern und einem weiteren Elektrodenmaterial herzustellen.^[15] Der Wirkungsgrad dieser Faser war über lange Zeiträume stabil und wurde auch beim Verbiegen nicht beeinträchtigt. Für praktische Anwendungen werden aller-

dings höhere Wirkungsgrade benötigt, und es gibt derzeit große Anstrengungen, neue Faserelektroden einzuführen und die Solarzellstrukturen zu optimieren.

In jüngster Zeit werden Perowskitsolarzellen mit ihrem deutlich höheren Wirkungsgrad als DSSCs und Polymersolarzellen intensiv erforscht. Insbesondere wurden auch Versuche unternommen, Perowskitsolarzellen in Faserform zu verarbeiten. So wurde z.B. eine koaxiale faserförmige Perowskitsolarzelle hergestellt, indem zunächst eine kompakte Schicht, eine mesoporöse TiO_2 -Schicht und ein Perowskit-Sensibilisator ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) auf einer Edelstahlelektrode abgeschieden wurden. Anschließend wurde ein Lochtransportmaterial abgeschieden und die Faser mit einer transparenten CNT-Schicht als Kathode umwickelt (Abbildung 1c).^[16] Ein Wirkungsgrad von 3.3 % wurde erreicht, man geht aber davon aus, dass dieser Wert durch Verwendung anderer Elektrodenmaterialien und optimierte Temperprozeduren noch gesteigert werden kann.

Die Herstellung streckfähiger Solarzellen ist ein wichtiger Aspekt. Eine streckfähige faserförmige DSSC wurde hergestellt, indem ein modifizierter Ti-Draht um eine mit ausgerichteten CNT-Schichten umwundene Gummifaser gewickelt und anschließend ein photoaktives Material aufgebracht wurde.^[17] Die Solarzelle lieferte einen Wirkungsgrad von 7.13 %, die beim vielmaligen Strecken um 30 % beibehalten blieb. Stabilität und Haltbarkeit konnten weiter verbessert werden, indem der flüssige Elektrolyt mit einem Gel aus einem Polymer und einer ionischen Flüssigkeit ersetzt wurde. Die so hergestellte DSSC konnte bei Temperaturen bis 300 °C betrieben werden, bei einem allerdings erniedrigten Wirkungsgrad.^[18] Eine typische streckfähige faserförmige Polymersolarzelle wurde durch Wickeln einer CNT-Schicht um eine federförmige modifizierte Ti-Drahtelektrode hergestellt, die auf einem elastischen Fasersubstrat aufgebracht war; auf dem Ti-Draht befand sich noch eine Schicht eines photoaktiven Materials.^[19] Der Wirkungsgrad der Zelle betrug zwar nur 1.23 %, blieb dafür aber nach 1000-maligem Biegen oder bei einer Streckung über 30 % nahezu unverändert. Diese streckfähigen faserförmigen Solarzellen können weiter zu streckfähigen Textilien für tragbare Anwendungen verweben werden.

2.1.2. Gewebeartige Solarzellgewebe

Photovoltaische Textilien können entweder aus faserförmigen Solarzellen gewoben oder direkt aus Textilien auf der Basis von Polymerfasern hergestellt werden. Da solche Polymertextilien niedrige elektrische Leitfähigkeiten aufweisen oder sogar isolierend sind, muss üblicherweise vor der Abscheidung des photoaktiven Materials eine leitfähige Beschichtung, z. B. aus einem Metall wie Silber und Gold oder aus Kohlenstoffnanomaterialien, aufgetragen werden.^[20–22] Zum Beispiel zeigte eine Polymersolarzelle, die aus einer Lochtransportschicht aus Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS), einer photoaktiven Schicht und einer transparenten LiF/Al-Elektrodenbeschichtung auf silbermodifiziertem Textil bestand, einen Wirkungsgrad von 0.33 %.^[20] Der Wirkungsgrad konnte durch Optimierung der Materialien auf 1.8 % gesteigert werden,

wenn MoO_3 als Lochtransportschicht, ZnO als Elektronentransportschicht und Indiumzinnoxid als Elektrode verwendet wurden (Abbildung 1d).^[21] Kürzlich wurde ein reduziertes Graphenoxid als Gegenelektrode auf Baumwollstoff aufgetragen, um eine DSSC mit einem noch höheren Wirkungsgrad von 2.52 % zu erhalten.^[22]

Verschiedenste Metalldrähte können zu Textilelektroden gewoben werden, die deutlich bessere elektrische Leitfähigkeiten aufweisen als Polymertextilien. Zum Beispiel wurden ausgerichtete TiO_2 -Nanoröhren senkrecht auf ein Ti-Gewebe als Arbeitselektrode einer Polymersolarzelle aufgewachsen,^[23] und ZnO -Nanostäbe wurden auf einem Edelstahl draht-basierten Gewebe als Arbeitselektrode einer DSSC gezüchtet.^[24] Ein typisches DSSC-Gewebe, das aus dem mit TiO_2 beschichteten Metall, einem mit Platin-Nanopartikeln beschichteten Kohlenstoffgarn und einem Acetonitril-Elektrolyten hergestellt wurde, erzielte einen leicht erhöhten Wirkungsgrad von 2.63 %.^[25] Allerdings war es nötig, Platin-Nanopartikel auf dem leitfähigen Gewebe aufzubringen, um die katalytische Aktivität der Gegenelektrode im DSSC-Gewebe zu verbessern.^[24,25]

Ausgerichtete CNT-Fasern wurden aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit, hohen Zugfestigkeit und guten katalytischen Aktivität ausgiebig erforscht und auch zu Gewebeelektroden verwoben, welche die günstigen Eigenschaften des Materials behalten. Eine DSSC aus einem als Gegenelektrode fungierenden Gewebe aus CNT-Fasern, das auf ein Ti-Gewebe mit senkrechten TiO_2 -Nanoröhren abgelegt wurde, zeigte einen sehr guten Wirkungsgrad von 3.67 %, der beim Biegen des Stoffs erhalten blieb (Abbildung 1e).^[26]

Zusammengefasst verfügen organische Solarzellen über eine elegante Struktur bestehend aus Arbeitselektrode, Elektronentransportschicht, elektronenaktivierter Schicht, Lochtransportschicht und Gegenelektrode in sequenzieller Abfolge. Die verwendeten Materialien sollten passende Energiebänder besitzen. Obwohl die neuartigen Perowskit-solarzellen hohe Wirkungsgrade erzielen, sind sie in Faser- oder Gewebeform noch nicht sehr leistungsfähig, da ihre Morphologien auf nichtplanaren Substraten schwer zu kontrollieren sind. Polymersolarzellen lassen sich leicht an das Faser- oder Gewebeformat anpassen, jedoch sind ihre Leistungsdaten schwach. Für DSSCs wurden Wirkungsgrade von über 9 % mit Fasermaterialien erreicht, ein Hindernis ist hier jedoch die Verwendung von Flüssigelektrolyten. Das Versiegeln von Fasermaterialien ist ein schwieriger und komplexer Prozess, und ein mögliches Auslaufen des flüssigen Elektrolyten bringt Sicherheitsprobleme mit sich, insbesondere bei Kleidungsstücken.

2.2. Umwandlung von Wärmeenergie

Um Wärmeenergie in elektrische Energie umzuwandeln, nutzt man im Allgemeinen den thermoelektrischen Effekt (Seebeck-Effekt), der einen Temperaturgradienten (dT/dx) in eine elektrische Spannung verwandelt. Hohe Temperaturgradienten oder -fluktuationen sind bevorzugt,^[27] weshalb thermoelektrische Bauelemente eher selten in tragbaren Elektronikelementen verwendet werden. Es wäre aber ein

vielversprechender Ansatz, wenn man die geringen Wärmegradienten des menschlichen Körpers nutzen könnte, um effektiv Strom zu erzeugen.^[28] Im folgenden Abschnitt stellen wir einige Prototypen vor, die zu stromerzeugenden Textilien entwickelt werden könnten.

2.2.1. Thermoelektrizität

Ein thermoelektrischer Elektrizitätsgenerator hat einen einfacheren Aufbau als eine Solarzelle. Er besteht im Wesentlichen aus einem thermoelektrischen Material und positiven/negativen Elektroden. Es gibt zwei Methoden für die Herstellung thermoelektrischer Textilien; im einen Fall werden konventionelle spröde thermoelektrische Materialien auf einem flexiblen Substrat aufgebracht, im zweiten Fall wird das flexible thermoelektrische Material direkt verwendet.

In einem typischen Herstellungsprozess basierend auf konventionellen thermoelektrischen Materialien wurden Bi_2Te_3 -Scheiben vom n-Typ und Sb_2Te_3 -Scheiben vom p-Typ zunächst abwechselnd auf ein Glasgewebe gedruckt (Abbildung 2a). Ein im Polydimethylsiloxan-Elastomer eingebetteter Cu-Film wurde zur Verschaltung verwendet. Das so hergestellte Bauelement mit acht Thermopaaren lieferte eine hohe Ausgangsleistungsdichte von 3.8 mW cm^{-2} bei $\Delta T = 50 \text{ K}$.^[29] Allerdings sind konventionelle thermoelektrische Materialien wie Bi_2Te_3 und PbTe spröde, giftig und schwer.^[30–32]

Neuartige flexible CNT/Polymer-Gewebe wurden zur Erzeugung von Thermoelektrizität eingeführt.^[33] Gewebe

vom p- und n-Typ wurden durch Funktionalisierung der Kontaktstellen in CNT-Matten hergestellt. Die thermoelektrischen Module wurden durch serielle elektrische Verschaltung der p- und n-CNT-Filme mit Al-Folien unter Verwendung eines Silberadhäsivs erhalten. Eine serielle Verschaltung von acht Modulen erreichte eine thermoelektrische Spannung von 9.3 mV K^{-1} . Das thermoelektrische Bauelement lieferte insgesamt eine Spannung von 150 mV . Ein einfacheres thermoelektrisches Gewebe wurde aus einem mehrlagigen Verbundmaterial aus CNTs und Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) hergestellt.^[32] Es bestand aus abwechselnden Stapeln von n- und p-leitenden Schichten mit einer dazwischenliegenden isolierenden PVDF-Schicht (Abbildung 2b). 30 leitfähige Schichten erzeugten eine thermoelektrische Spannung von rund $240 \mu\text{V K}^{-1}$.

Einige Anstrengungen wurden unternommen, um die Leistung von Thermosäulen zu erforschen, die direkt auf der Haut aufgebracht oder in Kleidungsstücke integriert wurden.^[34] Die erzeugten Leistungen lagen im Bereich von 5 bis 0.5 mW bei Umgebungstemperaturen von 15 bis 27°C . Es bedarf weiterer Forschungen, um höhere Ausgangsleistungen zu erreichen.

2.2.2. Pyroelektrizität

Ein pyroelektrischer Stromgenerator ähnelt im Aufbau einem thermoelektrischen Generator. Als aktive Komponente dient ein pyroelektrisches Material, und die Funktionsweise basiert auf der Wärmediffusion. Es gibt zwei

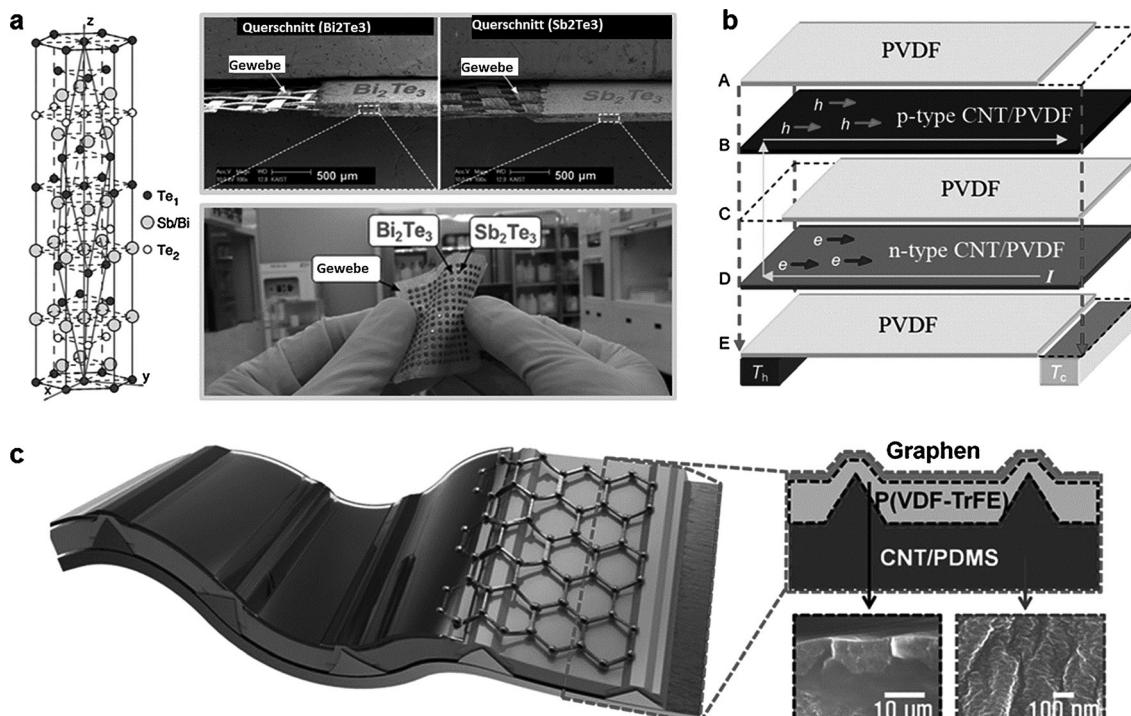


Abbildung 2. a) Kristallstruktur von Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 , SEM-Bilder der gedruckten Bi_2Te_3 - und Sb_2Te_3 -Filme auf einem Glasgewebe und eine Photographie des resultierenden textilartigen thermoelektrischen Bauelements. b) Ein flexibles thermoelektrisches Bauelement basierend auf einer mehrlagigen Struktur aus PVDF- und CNT/PVDF-Filmen. c) Aufbau des hoch streckfähigen piezoelektrischen Nanogenerators mit einer mikroskopisch gemusterten Struktur. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [29, 32, 36]. Copyright 2014 RSC; 2012 ACS; 2014 Wiley-VCH.

Hauptstrategien zur Erhöhung des pyroelektrischen Stroms: Erhöhen von dT/dt und Erhöhen des pyroelektrischen Koeffizienten des aktiven Materials.^[35] Im Fall flexibler pyroelektrischer Generatoren wird die Leistung zumeist über die Erhöhung von dT/dt durch Strukturoptimierungen gesteigert, da es nur wenige flexible pyroelektrische Materialien gibt.

Man hat erkannt, dass eine nur partiell bedeckte Elektrode eine höhere Wärmediffusion ermöglicht als vollständig bedeckte Elektroden. Mikroskopisch gemusterte und ungemusterte Ti/Al-Elektroden wurden auf den zwei Seiten eines PVDF-Films abgeschieden, um ein pyroelektrisches Bauelement herzustellen.^[35] Es erzeugte $66.9 \mu\text{J cm}^{-3}$ pro Zyklus bei einer Oszillationstemperatur von 2.8°C . Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom einer zu 45% bedeckten Elektrode waren um 380% bzw. 420% höher als bei einer vollständig bedeckten Elektrode. Der pyroelektrische Generator mit mikroskopisch gemusterter Struktur erwies sich als gut biegefähig (Abbildung 2c).^[36]

Thermoelektrische und pyroelektrische Generatoren haben einen ähnlichen und relativ einfachen Aufbau bestehend aus einer funktionellen Schicht, die mit positiven und negativen Elektroden verschaltet ist. Aus praktischer Sicht eignen sich thermoelektrische Generatoren besser für tragbare Bauelemente, da zwischen menschlichem Körper und Umgebung meist eine natürliche Temperaturdifferenz vorhanden ist. Allerdings ist eine große Zahl von seriell oder parallel geschalteten Generatoreinheiten erforderlich. Darüber hinaus besteht nach wie vor ein Bedarf an hochleistungsfähigen flexiblen thermoelektrischen Materialien.

2.3. Umwandlung von mechanischer Energie

Über den piezoelektrischen Effekt wird mechanische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Der Effekt beruht darauf, dass sich die Polarisierung und damit die Oberflächenladungsdichte des piezoelektrischen Materials ändert, wenn eine mechanische Kraft einwirkt. Energieerzeugende Bauelemente, die auf Grundlage des piezoelektrischen Effekts funktionieren, werden seit Jahrzehnten erforscht.^[36–43] Ihr Aufbau ist einfach und besteht aus dem piezoelektrischen Material und positiven/negativen Elektroden. Zurückliegende Studien haben gezeigt, dass ein hoher piezoelektrischer Koeffizient des aktiven Materials und die Art der Verschaltung (seriell oder parallel) entscheidende Faktoren für die Leistung des Bauelements sind.^[40,44–46] Üblicherweise werden alternierende Ströme und Spannungen in einem Zyklus von mechanischer Verformung und Entspannung produziert. 2008 wurde ein faserförmiger piezoelektrischer Nanogenerator (PENG) mit direkter Stromausgabe vorgestellt.^[40] In der Folge wurden faser- und gewebeartige PENGs mit steigendem Interesse erforscht.

2.3.1. Faserförmige piezoelektrische Generatoren

Der oben erwähnte faserförmige PENG wurde durch radiale Kristallisation von piezoelektrischen ZnO-Nanodrähten auf Kevlar-Fasern hergestellt (Abbildung 3).^[40] Die Nanodrähte waren an den Spitzen separiert, unten aber eng ver-

bunden. Der Abstand zwischen den Nanodrähten betrug einige hundert Nanometer, was groß genug ist, damit ein Verbiegen stattfinden kann und ein piezoelektrisches Potential erzeugt wird. Durch Eindrehen zweier Hybridfasern wurde der PENG hergestellt, der Energie durch Ziehen/Loslassen der Feder produzierte. Für ein aus der Faser hergestelltes Gewebe wurde eine Leistungsdichte von $4\text{--}16 \text{ mW pro Quadratmeter}$ prognostiziert.

Eine Kern-Hülle-Struktur wurde zur Bildung eines faserförmigen PENG entwickelt, der unter einer sinusförmigen axialen Zugspannung betrieben wurde.^[47] Als Hüllmaterial wurde PVDF verwendet, den Kern bildete ein leitfähiges Verbundmaterial aus Carbon Black und hochdichtem Polyethylen. Ein Bündel aus 24 PENG-Fasern produzierte eine Spannung von 4 V unter einer sinusförmigen axialen Zugspannung von 0.07%. Für die mittlere Leistung wurden 15 nW bei einer Länge von 25 mm errechnet.

Um bessere Leistungsdaten zu erzielen, wurde ein faserförmiger Hybrid-PENG durch Abscheidung einer PVDF-Schicht auf einem ZnO-Nanodraht hergestellt (Abbildung 3b).^[45] Das PVDF wirkt gleichzeitig als Schutzschicht und piezoelektrisches Material. Ein Au-Film wurde zusätzlich auf einer Hälfte der Oberfläche abgeschieden und diente als Elektrode zur Polung des PVDF. Danach wurde das PVDF entlang der *c*-Achse der ZnO-Nanodrähte gepolt, um die piezoelektrischen Dipole in der aktiven piezoelektrischen Schicht auszurichten. Ein faserförmiger Hybrid-PENG einer Länge von 2 cm wurde auf dem Arm eines Probanden appliziert, der durch Beugen und Strecken im Winkel von 90° eine Spannung von 0.1 V , eine Stromdichte von 10 nA cm^{-2} und eine Leistung von $16 \text{ }\mu\text{W cm}^{-3}$ erzeugte.

PENGs können mit anderen Arten von Nanogeneratoren wie triboelektrischen Generatoren kombiniert werden, um eine effizientere Aufnahme der mechanischen Energie zu erreichen.^[48] In einem typischen Bauelement bildete der triboelektrische Nanogenerator den Kern, der mit dem PENG unter Bildung einer koaxialen Struktur ummantelt wurde. Der PENG führte nicht nur zu einer effizienteren Aufnahme von mechanischer Energie, sondern erzeugte auch dann einen elektrischen Strom, wenn der triboelektrische Nanogenerator nicht arbeitete. Die triboelektrischen und piezoelektrischen Nanogeneratoren produzierten Leistungsdichten von 42.6 bzw. 10.2 mW m^{-2} .

2.3.2. Gewebeartige piezoelektrische Generatoren

Piezoelektrische Textilien wurden aus Fasern mit darauf abgeschiedenen ZnO-Nanodrähten hergestellt.^[49] Zwei Arten von Fasern wurden miteinander verwoben, eine mit abgeschiedenen ZnO-Nanodrähten, die andere mit abgeschiedenen ZnO-Nanodrähten und einer zusätzlichen Palladiumschicht. In Abhängigkeit der gekoppelten piezoelektrischen und Halbleitereigenschaften des ZnO erzeugten die Textilien Elektrizität unter Einwirkung kleinsten mechanischen Kräfte wie Wind und Schall. Die Leistung des piezoelektrischen Textils war relativ niedrig, mit einer Leerlaufspannung von 3 mV und einem Kurzschlusstrom von 17 pA . Um bessere Leistungsdaten zu erzielen, wurden piezoelektrische Textilien aus flexiblen piezoelektrischen PVDF-

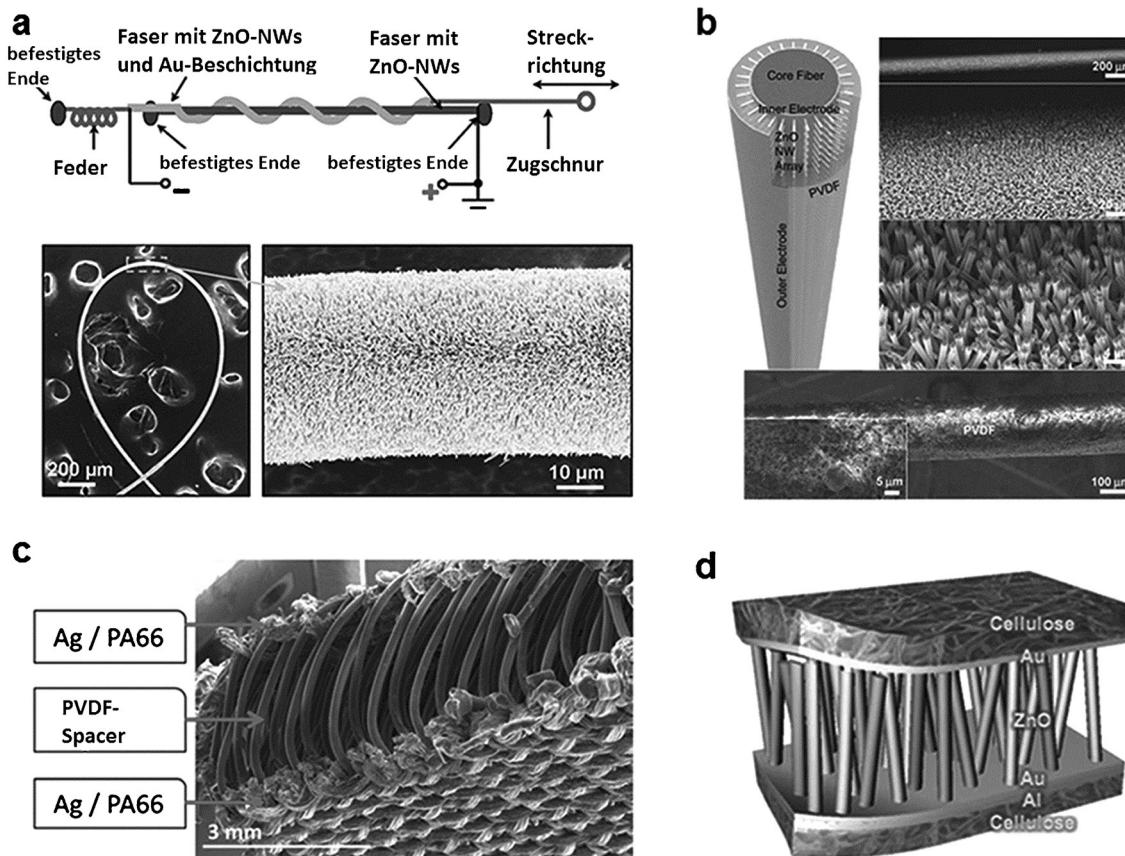


Abbildung 3. Faserförmige und textilartige piezoelektrische Nanogeneratoren. a) Faserförmiger piezoelektrischer Nanogenerator basierend auf zwei mit ZnO-Nanodrähten beschichteten Fasern. b) Faserförmiger piezoelektrischer Hybrid-Nanogenerator mit ZnO-Nanodrähten und einer mit PVDF beschichteten Faser. c) SEM-Bild (Querschnitt) eines piezoelektrischen Gewebes mit dreidimensionalem Abstandhalter. d) Aufbau eines integrierten piezoelektrischen Nanogenerators aus Papier mit ZnO-Nanostäbchen auf faltbarem Cellulosepapier. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [40, 45, 50, 53], Copyright 2008 Nature; 2012 Wiley-VCH; 2014 RSC; 2011 Wiley-VCH.

Fasern hergestellt.^[50] PVDF-Filamente wurden durch ein Spinnverfahren produziert und mit einer Polung versehen. Das piezoelektrische PVDF enthielt einen hohen Anteil der β -Phase von fast 80 %, was günstig für den piezoelektrischen Effekt ist. Die PVDF-Filamente wurden zu einem dreidimensionalen Stoff verwoben, der zwischen zwei silberbeschichteten Polyamidelektroden eingelagert wurde (Abbildung 3c). Unter mechanischen Drücken von 0.02–0.10 MPa wurden Leistungsdichten im Bereich 1.10–5.10 $\mu\text{W cm}^{-2}$ erreicht.

Neben dem Verweben piezoelektrischer Fasern kann ein piezoelektrisches Textil auch durch direktes Erzeugen piezoelektrischer Materialien auf Textilelektroden hergestellt werden. Eine silberbeschichtetes Baumwolltextil wurde als Elektrode für die Züchtung von ZnO-Nanostäbchen zur Herstellung eines PENG verwendet.^[51] Eine mittlere Spannung von 9–9.5 mV wurde erhalten. Dieses energiegewinnende Textil wurde weiter verbessert, indem ZnO-Nanodrähte auf einem kommerziellen leitfähigen Textil gezüchtet wurden.^[52] Das piezoelektrische Potential betrug über 45 mV, und der Strom über 150 μA . Papier wurde ebenfalls als vielversprechendes Substrat für PENGs untersucht, typischerweise in einer Sandwichkonfiguration (Abbildung 3d), d.h. mit einem metallbeschichteten Cellulosepapier unten, ZnO-Nano-

stäbchen in der Mitte und Au-beschichtetem Zellulosepapier oben.^[53] Es produzierte Elektrizität bei Druckeinwirkung senkrecht zum PENG mit einer Stromdichte von ungefähr 2.0 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

Zusammengefasst sind ZnO und PVDF die einzigen piezoelektrischen Materialien, die für faserförmige und textilartige piezoelektrische Nanogeneratoren geeignet sind. PVDF kann zu flexiblen Fasern gezogen werden, deren Leistung aber deutlich verbessert werden muss, um für praktische Anwendungen in Frage zu kommen. ZnO hat zwar einen niedrigere piezoelektrische Konstante im Vergleich zu anderen Keramikmaterialien wie PbTiO_3 und PbZrTiO_3 , ist aber weitaus sicherer. Ein weiterer Vorteil von ZnO ist, dass die Synthesen verschiedenster ZnO-Morphologien auf verschiedenen Substraten gut ausgereift sind. Nicht zuletzt kann ZnO gleichzeitig piezoelektrische und Halbleitereigenschaften besitzen, was eine direkte Strom- und Spannungsausgabe erlaubt.

3. Textilien für die Elektrizitätsspeicherung

Textilien für die Energiespeicherung sind wichtige Komponenten im Bereich der tragbaren Elektronik. Lithium-

ionenbatterien und Superkondensatoren stellen mit ihren hohen Energie- und Leistungsdichten die beiden wichtigsten Formate für die Elektrizitätsspeicherung dar, und beide wurden in Textilien für die Energiespeicherung eingearbeitet.^[54–56]

3.1. Lithiumionenbatterien

Eine Lithiumionenbatterie besteht aus einer negativen Elektrode, einer positiven Elektrode und einem Elektrolyten. In einem typischen Arbeitsprozess wandern Lithiumionen beim Entladen von der negativen zur positiven Elektrode bzw. in die umgekehrte Richtung beim Ladevorgang. Bei aufladbaren Lithiumionenbatterien besteht eine der Elektroden aus einer interkalierten Lithiumverbindung, während nichtaufladbare Batterien direkt metallisches Lithium verwenden. Der Elektrolyt vermittelt den Ionentransport zwischen der negativen und positiven Elektrode. Um zu sehen, wie eine Textilbatterie konstruiert werden kann, geben wir zunächst einige grundlegende Informationen zum Herstellungsprozess. Jede der beiden Elektroden besteht aus einem aktiven Material, einem leitfähigen Additiv und einem Bindemittel. Aktive Materialien in positiven Elektroden sind üblicherweise Lithiumsalze wie LiCoO_2 , LiMn_2O_4 und LiFePO_4 .^[57–59] Als aktive Materialien in negativen Elektroden kommen Kohlenstoffmaterialien, Metalle/Legierungen und Oxide/Sulfide (z. B. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) zum Einsatz.^[60–62] Das Bindemittel besteht aus einem thermoplastischen Polymer, die leitfähigen Additive sind Kohlenstoffmaterialien wie Carbon Black, CNTs und Graphen. Um eine Elektrode herzustellen, wird eine Aufschämmung des aktiven Materials, des Binders und des leitfähigen Additivs präpariert und anschließend auf einen Stromsammelner gegossen (normalerweise Cu bei negativen und Al bei positiven Elektroden). Dieser Herstellungsprozess ist kompatibel mit den konventionellen planaren Batterien, wird bei flexiblen Batteriefasern aber schwierig, da er typischerweise mit starren Stromsammelnern und Elektroden ausgeführt werden muss.

3.1.1. Faserförmige Lithiumionenbatterien

Ähnlich wie bei den oben diskutierten Solarzellen gibt es für faserförmige Lithiumionenbatterien hauptsächlich zwei Arten von Architekturen, nämlich koaxiale und gedrehte Strukturen. In beiden Fällen spielt die Faserelektrode eine entscheidende Rolle für die Leistung der faserförmigen Batterie. Zum Beispiel wurde eine kabelförmige Batterie mit einer koaxialen Struktur aus einer hohlen multihelikalen Elektrode hergestellt, die aus mehreren gedrehten Elektrodensträngen bestand, die einen hohlspiralförmigen Kern umgeben von einer röhrenförmigen Außenelektrode bildeten.^[63] Die kabelartige Batterie konnte in einem Spannungsfenster zwischen 2.5 und 4.2 V betrieben werden und lieferte eine lineare spezifische Kapazität von 1 mAh cm^{-1} . Allerdings wiesen diese kabelförmigen Batterien Durchmesser von Millimetern bis Zentimetern auf und konnten nur schwer zu Stoffen verwebt werden. Insbesondere verursachte die Verwendung des metallischen Stromsammlers ein relativ hohes

Gewicht und Volumen der Batterie, die zudem relativ wenig flexibel war.

Verschiedene CNT-basierte Verbundfasern wie CNT/ MnO_2 und CNT/Silicium wurden als Ersatz für die metallischen Materialien eingeführt. Wie oben erwähnt, verfügen ausgerichtete CNT-Fasern über hohe elektrische Leitfähigkeiten und Zugfestigkeiten und wurden durch elektrochemische Abscheidung oder Elektronenstrahlverdampfung auf Metalloxiden und Silicium aufgebracht.^[58, 64, 65] Metalloxide und Silicium wurden aufgrund ihrer hohen spezifischen Kapazitäten ausgiebig erforscht, und für die resultierenden Verbundfasern wurden gute elektrochemische Leistungen prognostiziert. Die ausgerichteten CNT-Verbundfasern waren zudem leitfähig, sodass in der Faserelektrode kein Bindemittel benötigt wurde. Eine Halbzelle, die aus einer CNT/Si-Verbundfaser und einem Lithiumdraht als Gegenelektrode hergestellt wurde, lieferte eine spezifische Kapazität von knapp 1600 mAh g^{-1} bei einer Stromdichte von 1 A g^{-1} .^[65] Um die Volumenexpansion der Si-Nanopartikel beim Laden und Entladen möglichst gering zu halten, wurde eine weitere ausgerichtete CNT-Schicht auf der äußeren Oberfläche der CNT-Verbundfaser abgeschieden. Eine faserförmige Vollbatterie wurde dann durch abwechselnde Windung der CNT/ LiMn_2O_4 - und CNT-Si/CNT-Verbundfasern um eine Baumwollfaser hergestellt, und die beiden Verbundfaserelektroden wurden durch einen Gelelektrolyten separiert.^[66] Die Batterie lieferte eine hohe Energiedichte von 0.75 mWh cm^{-2} .

Um den Anwendungsbereich faserförmiger Batterien zu erweitern, müssen diese nicht nur flexibel, sondern auch streckfähig sein. Eine streckfähige faserförmige Batterie kann hergestellt werden, indem man statt der Baumwollfaser eine elastische Polymerfaser als Substrat einsetzt. Eine flexible faserförmige Batterie wurde erstmals durch die Verwendung von CNT/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - und CNT/ LiMn_2O_4 -Verbundfasern als Anode bzw. Kathode hergestellt (Abbildung 4a).^[58] Die Kathoden- und Anodenfasern wurden parallel angeordnet und um die aufschrumpfbare Röhrenstruktur gewunden (Abbildung 4b), anschließend wurde eine dünne Schicht eines Gelelektrolyten aufgebracht und das Konstrukt in eine zweite schrumpfbare Röhre eingeführt. Da keine zusätzlichen Stromsammler und Bindemittel notwendig waren, war die Batterie aufgrund ihrer gewundenen Struktur streckfähig und konnte um bis zu 100 % gestreckt werden. Nach Optimierungen wurde eine superstreckfähige Batterie hergestellt, deren spezifische Kapazität bei Streckung um 600 % noch 88 % betrug.^[67] Allerdings erhöhten sich durch das elastische Substrat Gewicht und Volumen, und die spezifische Kapazität war mit 0.01 mAh cm^{-1} sehr niedrig. Auch die geringe Zugfestigkeit und niedrige thermische Stabilität des elastischen Polymers schränken den Anwendungsbereich deutlich ein. Ein wichtiges Ziel ist daher die Entwicklung streckfähiger faserförmiger Batterien ohne die Verwendung elastischer Substrate.

Es besteht die Möglichkeit, faserförmige, aber starre Batterien in Form streckfähiger Federstrukturen zu konstruieren. Eine CNT-Feder, die durch Drehen von CNT-Fasern hergestellt wurde, konnte um 100 % gestreckt werden.^[68] In ähnlicher Weise wurden aktive $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - und LiMn_2O_4 -Na-

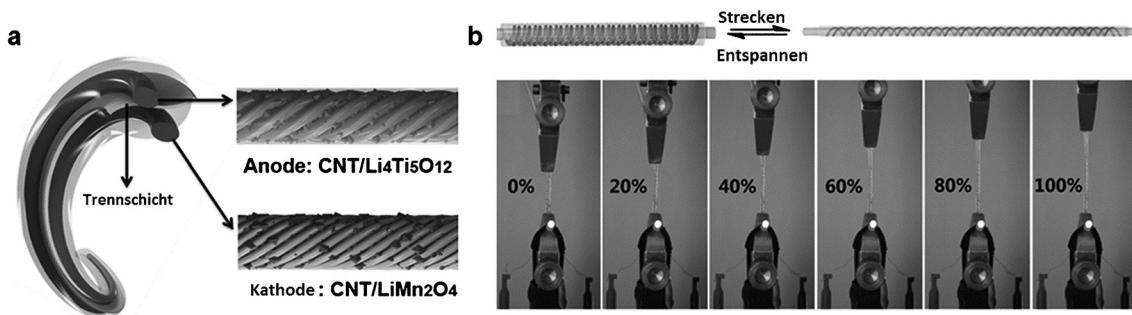


Abbildung 4. a) Struktur der flexiblen faserförmigen Lithiumionenbatterie basierend auf CNT/Li₄Ti₅O₁₂- und CNT/LiMn₂O₄-Verbundfasern als Anode bzw. Kathode. b) Streckfähige faserförmige Lithiumionenbatterie auf einer elastischen Polymerfaser, die bei Einwirkung einer Zugspannung eine Leuchtdiode mit Strom versorgt. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [58], Copyright 2014 Wiley-VCH.

nopartikel in die CNT-Fasern eingebbracht, die anschließend zu einer Feder gedreht wurde. Nach Imprägnieren mit dem Gelelektrolyten, der auch als Separator diente, wurde eine streckfähige Batterie mit einem mittleren Spannungsplateau von 2.5 V erhalten. Die Batterie zeigte eine sehr viel höhere spezifische Kapazität von 2.2 mAh m⁻¹ als mit einem elastischen Polymer als Fasersubstrat. Bei einer Streckung um 100% betrug die spezifische Kapazität immer noch 85%.

Die faserförmigen Batterien konnten zu Energiespeichertextilien verwoben werden. Zum Beispiel wurde mit Baumwolle als Substrat eine Energiedichte von 4.5 mWh cm⁻² erzielt.^[66] Obwohl einige Prototypen entwickelt wurden, ist eine Massenfertigung effektiver Energiespeichertextilien aus diesen faserförmigen Batterien noch nicht möglich. Ein Hauptgrund ist, dass die Länge der derzeitigen faserförmigen Batterien auf Millimeter bis Zentimeter beschränkt ist.

3.1.2. Textilartige Lithiumionenbatterien

Batterietextilien können auch direkt aus Stoffelektroden hergestellt werden, z.B. aus Polymertextilien, die mit einem leitfähigen Material beschichtet sind. Zum Beispiel wurde Polyester mit Ni als Elektrodenmaterial beschichtet, darauf wurde anschließend eine Aufschlämmung von aktiven Materialien, Denka Black und Polyurethanbinder abgeschieden; kommerzielles LiFePO₄ und Li₄Ti₅O₁₂ wurden als Kathode bzw. Anode verwendet.^[69] Das Batterietextil lieferte eine Spannung von 0.6–2.4 V und eine spezifische Kapazität von 100 mAh g⁻¹ bei 0.5 C. Verglichen mit isolierenden Polymertextilien, welche die Abscheidung weiterer leitfähiger Schichten erfordern, ist die Verwendung leitfähiger Textilien wie Kohlenstofftuch vorzuziehen. Verschiedene aktive Materialien wie ZnCo₂O₄-Nanodrähte,^[70] WO₃@SnO₂-Kern-Schale-Nanodrähte,^[71] Fe₂N-Nanopartikel^[72] und Ca₂Ge₇O₁₆-Nanodrähte^[73] wurde auf diesen leitfähigen Textilien abgeschieden. Die elektrochemische Leistung der so hergestellten Batterietextilien war stark verbessert. So erzielte die Kohlenstofftextilelektrode eine hohe Ratenkapazität von 103 mAh g⁻¹ bei 90 C und eine gute Zyklenstabilität mit 5.3 % Verlust nach 200 Zyklen bei 10 C.^[74]

3.2. Superkondensatoren

Im Unterschied zu den Batterien mit ihrer hohen Energiedichte, kommt es bei Superkondensatoren auf hohe Leistungsdichten an. Ähnlich wie Lithiumionenbatterien haben Superkondensatoren einen Sandwich-artige Aufbau mit einem Elektrolyten zwischen zwei Elektroden. Superkondensatoren können entsprechend ihrem Energiespeichermechanismus in zwei Kategorien eingeteilt werden: Kondensatoren mit elektrostatischer Doppelschicht und Pseudokondensatoren. Ein Kondensator mit elektrostatischer Doppelschicht besteht typischerweise aus Kohlenstoffelektroden und bewerkstelligt die Ladungstrennung an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt.^[75–77] Ein Pseudokondensator wird aus Metalloxidelektroden oder leitfähigen Polymerelektroden hergestellt und nutzt Redoxreaktionen zur Energiespeicherung.^[77,78] Beide Arten von Kondensatoren wurden in Faser- und Textilform realisiert.

3.2.1. Faserförmige Superkondensatoren

Es gibt sehr viel mehr Berichte über faserförmige Superkondensatoren als über Lithiumionenbatterien, vermutlich weil erstere leichter herzustellen sind. Hauptsächlich drei Arten von Faserelektroden wurden für die Herstellung von faserförmigen Superkondensatoren verwendet: Polymerfasern, Metallfasern und kohlenstoffhaltige Fasern.^[68,79–93] Ähnlich wie bei den anderen faserförmigen elektronischen Bauelementen kennt man koaxiale und gedrehte Strukturen faserförmiger Superkondensatoren.

Ein kabelartiger Superkondensator wurde basierend auf dreidimensionalen Nanostrukturen aus Polypyrrol, MnO₂ und CNTs auf Baumwollfäden hergestellt.^[80] Zunächst wurden CNTs auf porösen Baumwollfäden abgeschieden, anschließend wurden MnO₂ und Polypyrrol durch Elektroabscheidung aufgebracht. Eine Energiedichte von 33 µWh cm⁻² und eine Leistungsdichte von 0.67 mW cm⁻² wurden erzielt. Die Baumwollfaser war isolierend und trug nicht zur Energiespeicherung bei, sodass eine insgesamt niedrige spezifische Kapazität resultierte. Um bessere Eigenschaften zu erzielen, wurden Metallfasern als leitfähige Elektroden eingesetzt. Zum Beispiel wurde ein koaxialer fa-

serförmiger Superkondensator aus einer Stahlfaser hergestellt, die nacheinander mit einer Tinte, Gelelektrolyt, Aktivkohle und Silberfarbe beschichtet wurde.^[82] Für die spezifische Kapazität wurde ein Wert von 3.18 mF cm^{-2} oder 0.1 mF cm^{-1} errechnet. Zur weiteren Leistungssteigerung wurde eine asymmetrische faserförmige Superkondensatorstruktur mit einer gedrehten Architektur aus Ni/Co₃O₄-Nanodrähten und Kohlenstoff/Graphen-Faserelektroden entwickelt.^[91] Eine hohe spezifische Kapazität von 2.1 F cm^{-3} bei einer Stromdichte von 20 mA cm^{-3} wurde erreicht, und das Potentialfenster stieg auf 0.6 bis 1.5 V. Energiespeicherkapazität und Arbeitsleistung waren um mindestens 1860 % erhöht. Allerdings war die Metallfaser schwer und auch nur begrenzt flexibel.

Um bessere Eigenschaften zu erzielen, wurden kohlenstoffhaltige Fasern intensiv erforscht, die leichter und flexibler als Metalldrähte sind. Mit einem Polyelektrolyt ummantelte Graphen/CNT-Fasern wurden durch einen koaxialen Nassspinnprozess hergestellt.^[87] Ein faserförmiger Superkondensator wurde durch Eindrehen zweier Faserelektroden mit einem festen Elektrolyten produziert. Die Faser zeigte eine hohe spezifische Kapazität von 177 mF cm^{-2} bei einer hohen Energiedichte von $3.84 \mu\text{Wh cm}^{-2}$. Polyanilin konnte durch Elektroabscheidung ebenfalls in ausgerichtete CNT-Fasern eingearbeitet werden, um eine noch höhere spezifische Kapazität zu erzielen. Zwei CNT-Polyanilin-Verbundfasern wurden eingedreht, um einen faserförmigen Superkondensator mit einer spezifischen Kapazität von 274 F g^{-1} oder 263 mF cm^{-1} zu erhalten (Abbildung 5a).^[84] Neben solchen eingedrehten Architekturen wurde auch eine koaxiale Struktur für den faserförmigen Superkondensator

entworfen, indem eine CNT-Schicht um eine CNT-Faser gewunden wurde, mit einem Polymerelektrolyten als Zwischenschicht (Abbildung 5b).^[89] Die Faser zeigte eine spezifische Kapazität von 58 F g^{-1} , sehr viel höher als die 4.5 F g^{-1} , die der eingedrehte Superkondensator erzielte. Dieser Unterschied könnte durch die Tatsache erklärt werden, dass die koaxiale Struktur den Kontaktwiderstand zwischen den beiden Elektroden reduziert.

Neben hohen Energiespeicherkapazitäten zielt die Forschung außerdem auf einen größeren Funktionsumfang der faserförmigen Superkondensatoren ab. Ähnlich den elastomeren faserförmigen Lithiumionenbatterien wurden streckfähige faserförmige Superkondensatoren auf elastischen Fasersubstraten hergestellt (Abbildung 5c).^[94] Eine elastische Gummifaser wurde nacheinander mit einer dünnen Schicht Poly(vinylalkohol)/H₃PO₄ als Gelelektrolyt, einer dünnen CNT-Schicht als innere Elektrode, einer zweiten Elektrolytschicht, einer weiteren CNT-Schicht als äußere Elektrode und schließlich einer dritten Elektrolytschicht ummantelt. Die Verwendung der ausgerichteten CNT-Schichten sicherte eine hohe Flexibilität, Zugfestigkeit, elektrische Leitfähigkeit und mechanische und thermische Stabilität. Der faserförmige Superkondensator wies eine spezifische Kapazität von 18 F g^{-1} nach 100-maliger Streckung um 75 % auf. Durch Verwendung einer Polydimethylsiloxanfaser anstelle der Gummifaser sowie eines leitfähigen Polymers, wie Polyanilin, wurden höhere Zugfestigkeiten und höhere spezifische Kapazitäten des faserförmigen Superkondensators erzielt.^[92] Eine persistente spezifische Kapazität von 79.4 F g^{-1} wurde nach 5000-maliger Streckung um 300 % gemessen.

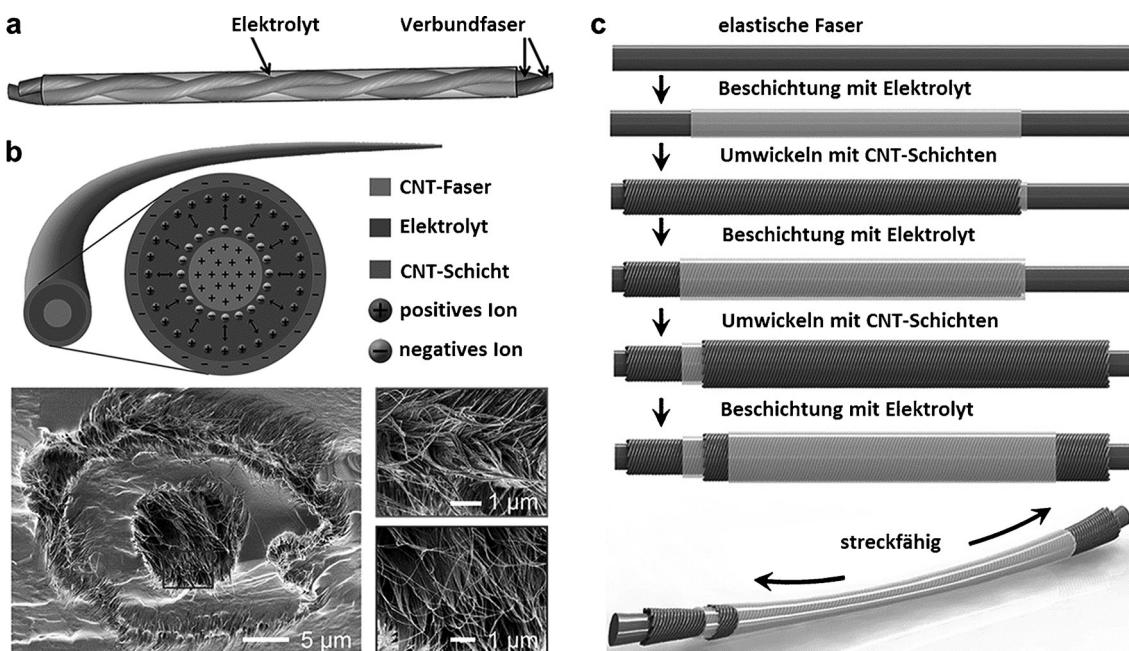


Abbildung 5. Faserförmige Superkondensatoren: a) Zwei ausgerichtete CNT/Polyanilin-Verbundfasern, die zu einem Superkondensator gedreht wurden. b) Koaxialer faserförmiger Superkondensator basierend auf ausgerichteten CNT-Fasern und CNT-Schichten. c) Herstellung eines streckfähigen, koaxialen faserförmigen Superkondensators auf einem elastischen Polymerfasersubstrat. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [84, 89, 94], Copyright 2013 RSC; 2013 Wiley-VCH; 2013 Wiley-VCH.

3.2.2. Textilartige Superkondensatoren

Faserförmige Superkondensatoren wurden in vielen Fällen zu Energiespeichertextilien gewoben, die flexibel, streckfähig und smart sind. Vor kurzem wurden auch einige Versuche unternommen, textilartige Superkondensatoren direkt aus Textilelektroden herzustellen. Isolierende Textilsubstrate werden typischerweise mit einer leitfähigen Schicht überzogen, die als Elektrode dient. Ein Baumwolltextil, das durch Tauchbeschichtung mit CNTs beschichtet wurde, kam auf eine elektrische Leitfähigkeit von 125 S cm^{-1} und einen Schichtwiderstand von unter $1 \Omega \text{ sq}^{-1}$.^[95] Das resultierende Superkondensatortextil zeigte eine flächenbezogene Kapazität von bis zu 0.48 F cm^{-2} . Der Einbau von MnO_2 -Nanopartikeln in die CNT-Schicht führte zu einer erhöhten Kapazität von 2.8 F cm^{-2} bei einer Scanrate von 0.05 mVs^{-1} .^[96] In ähnlicher Weise konnte ein Graphen-beschichteter Baumwollstoff als hochleistungsfähiger Superkondensator genutzt werden, mit einer spezifischen Kapazität von 81.7 F g^{-1} .^[97]

Im Vergleich zu den isolierenden Textilien mit leitfähiger Beschichtung eignen sich inhärent leitfähige Textilien besser für textilartige Superkondensatoren. Beispiele für solche Materialien sind Edelstahldrahtnetze,^[98] Kohlenstofftuch^[99] und CNT-Netzwerke.^[100–102] So wurde ein reiner Festkörper-Polymer-superkondensator aus einem CNT-Netzwerk als Elektrodenmaterial hergestellt.^[100] Eine einheitliche PANI-Schicht wurde auf freistehenden CNT-Netzwerken abgeschieden, und zwei CNT/Polyanilin-Verbundfasern wurden mit H_2SO_4 /Poly(vinylalkohol)-Elektrolyt beschichtet und zusammengepresst, um den Superkondensator zu ergeben. Die Dicke des Bauelements entsprach in etwa dem von gewöhnlichem Papier. Es zeigte eine hohe spezifische Kapazität von 350 F g^{-1} basierend auf dem Elektrodenmaterial, einen niedrigen Kriechstrom von $17.2 \mu\text{A}$ und hohe Zyklusstabilität. Die spezifische Kapazität des gesamten Bauelements betrug 31.4 F g^{-1} .

Zusammengefasst ist für tragbare faser- und textilförmige Lithiumionenbatterien und Superkondensatoren die Verwendung von Gel- und Festkörperelektrolyten gegenüber flüssigen Elektrolyten bevorzugt. Diese Materialien werden allerdings meist so konstruiert, dass sie wasserfest und luftdicht sind, was nicht der Definition eines Textils entspricht. Die Anwendung konventioneller Textilverfahren auf faserförmige Bauelemente ist derzeit nicht möglich und sollte sorgfältig erforscht werden.

4. Elektronische Textilien

Verschiedenste elektronische Bauelemente wie Displays, lichtemittierende elektrochemische Zellen und mechanische Aktuatoren wurden in Textilien eingearbeitet. Einige dieser elektrisch betriebenen Systeme zeigen sogar Eigenschaften, die den planaren Gegenstücken nicht zur Verfügung stehen. Drei repräsentative Funktionalitäten werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

4.1. Elektrochromie

Elektrochrome Materialien und Funktionseinheiten ändern ihre Farbe in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung oder der Stromstärke.^[103–105] Sie können auf flexiblen Substraten aufgebracht werden, verbrauchen wenig Strom und sind daher vielversprechend für die Entwicklung tragbarer Displays. In einem elektrochromen Bauelement wird typischerweise das aktive Material zwischen zwei planaren Elektroden platziert und in einen flüssigen Elektrolyten getaucht. Die Elektroden bestehen gewöhnlich aus einem durchsichtigen, starren Glas, das mit einer leitfähigen Indiumzinnoxidsschicht überzogen ist. Für die Anwendung in flexiblen Bauelementen ist ein solcher Aufbau ungeeignet. Um flexible leitfähige Elektroden herzustellen, wurden daher Kunststoffsubstrate verwendet, die mit einer leitfähigen Komponente wie Indiumzinnoxid, Silbernanodrähten, CNTs, Graphen oder leitfähigem Polymer beschichtet oder verbunden werden.^[106–110] Ferner wurden Gel- und Festkörperelektrolyte entwickelt, um den Betrieb elektrochromer Bauelemente an der Luft zu gewährleisten.^[111] Die meisten flexiblen elektrochromen Bauelemente enthalten leitfähige Polymere als aktives Material, da diese ein breites Farbspektrum haben, nur niedrige Arbeitsspannungen erfordern und schnell schaltbar sind. Durch ihre planare Form und luftdichte Struktur ist jedoch ihre Anwendung in der Mikroelektronik und der tragbaren Elektronik begrenzt. Naturgemäß interessiert man sich zunehmend für elektrochrome Textilien basierend auf dem elektrischen Feldeffekt, dem elektrothermischen Effekt und elektrochemisch induzierten Redoxreaktionen. Elektrochrome Textilien werden durch Weben von elektrochromen Fasern zu Textilien hergestellt, oder sie können direkt als leitfähige Textilsubstrate produziert werden.

4.1.1. Elektrochrome Fasern

Elektrochrome Fasern wurden erstmals aus ausgerichteten CNTs und konjugierten Polymeren synthetisiert und zeigten reversible Farbwechsel beim Durchleiten elektrischer Ströme (Abbildung 6a).^[112] Die ausgerichteten CNTs machen die Verbundfasern leitfähig, während das konjugierte Polymer, z. B. von einem diacetylenischen Monomer der 10,12-Pentacosadiinsäure abgeleitetes Polydiacetylen, einer reversiblen Konformationsänderung einhergehend mit einem Farbwechsel unterliegt, wenn ein elektrischer Strom durch das Material geleitet wird. Allerdings schränkt die geringe Reversibilität und Stabilität der Polydiacetylene ihre praktische Anwendung ein. Bessere Eigenschaften wurden durch die Einführung von peptidischen, wasserstoffbrückenbindenden Seitenketten erzielt.^[113]

Konjugierte Polymere, die ihre Farbe aufgrund einer Konformationsänderung wechseln, können in der Regel nur wenige Farben annehmen, z. B. Blau und Rot im Fall der Polydiacetylene. Zur Herstellung mehrfarbiger Fasern wurden dagegen leitfähige Polymere als elektrochrome Schicht, Edelstahldrähte als Elektroden und ein Polymergel als Elektrolyt verwendet (Abbildung 6b).^[114] Diese elektrochromen Fasern zeigen unterschiedliche Farben, wenn die

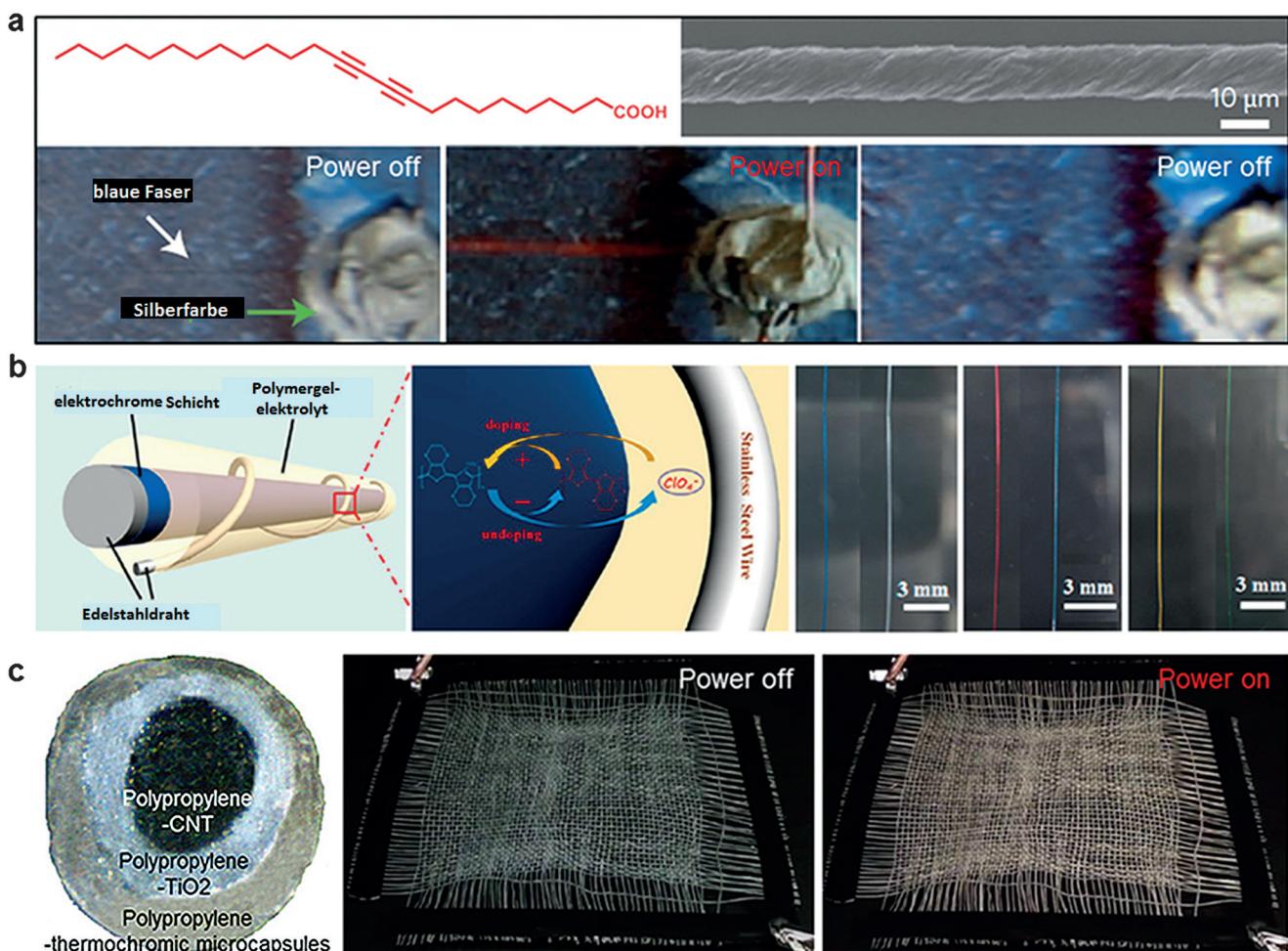


Abbildung 6. Elektrochrome Fasern. a) Struktur des Diacetylen-Monomers und der entsprechenden elektrochromatischen CNT/Polydiacetylen-Verbundstruktur bei An- und Abschalten des elektrischen Stroms. b) Struktur und Photographien von roten, grünen und blauen elektrochromen Fasern basierend auf dem elektrochemischen Effekt. c) Elektrochrome Faser (Durchmesser 1 mm) und Stoffe basierend auf dem elektrothermischen Effekt. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [112, 114, 115], Copyright 2009 Nature; 2014 ACS; 2012 ACS.

angelegte Spannung verändert wird. Der Farbwechsel kann bei niedrigen Spannungen schnell herbeigeführt werden (im Bereich von Millisekunden). Die Fasern wurden in der Weise eingearbeitet, dass sie eine Vielzahl von farbigen Mustern erzeugen. Ein praktischer Nachteil ist die Verwendung der Edelstahldrahtelektroden, die wenig flexibel und nicht streckfähig sind. Flexible und streckfähige elektrochrome Fasern wurden kürzlich hergestellt, indem ausgerichtete CNT-Schichten auf elastische Fasern aufgebracht und Polyanilin als elektrochromes Material verwendet wurde.^[90] Beim Durchfahren der Spannung von +1 bis -1 V wechselten die Fasern ihre Farbe von Grün nach Blau und Gelb, und die Farbwechsel konnten über Tausende von Zyklen stabil wiederholt werden. Auch wurde keine merkliche Beschädigung der Struktur oder ein Nachlassen des elektrochromen Effekts beim Biegen und Strecken des Bauteils beobachtet.

Elektrochrome Fasern wurden auch über einen einstufigen koaxialen Schmelzspinnprozess hergestellt, bei dem eine thermochrome Schicht auf einen elektrisch leitfähigen Kern aufgebracht wird (Abbildung 6c).^[115] Man erhält eine ko-

axiale dreilagige Struktur mit einer leitfähigen Kernschicht (Polypropylen-CNT), einer Zwischenschicht aus dem weißen Farbstoff Polypropylen-TiO₂ und einer Deckschicht aus thermochromen Mikrokapseln. Beim Einschalten des Stroms kann der Joulesche Effekt der leitfähigen Kernschicht den Farbwechsel der äußeren thermochromen Schicht auslösen. Diese elektrochromen Fasern wurden zu elektrochromen Textilien gewebt, die einen Farbwechsel zwischen Grün und Beige beim Aus- und Einschalten des Stroms eingehen. Aufgrund des höheren elektrischen Widerstands der Fasern waren die erforderlichen Spannungen deutlich zu hoch, um für tragbare Textilien infrage zu kommen. Es besteht daher ein Bedarf an Fasern mit geringerem Widerstand, deren Farbwechsel mit niedrigeren Spannungen ausgelöst werden kann.

4.1.2. Elektrochrome Textilien

Außer durch Weben elektrochromer Fasern können elektrochrome Textilien auch direkt durch Behandlung von Textilien hergestellt werden. Spandex ist ein kommerziell

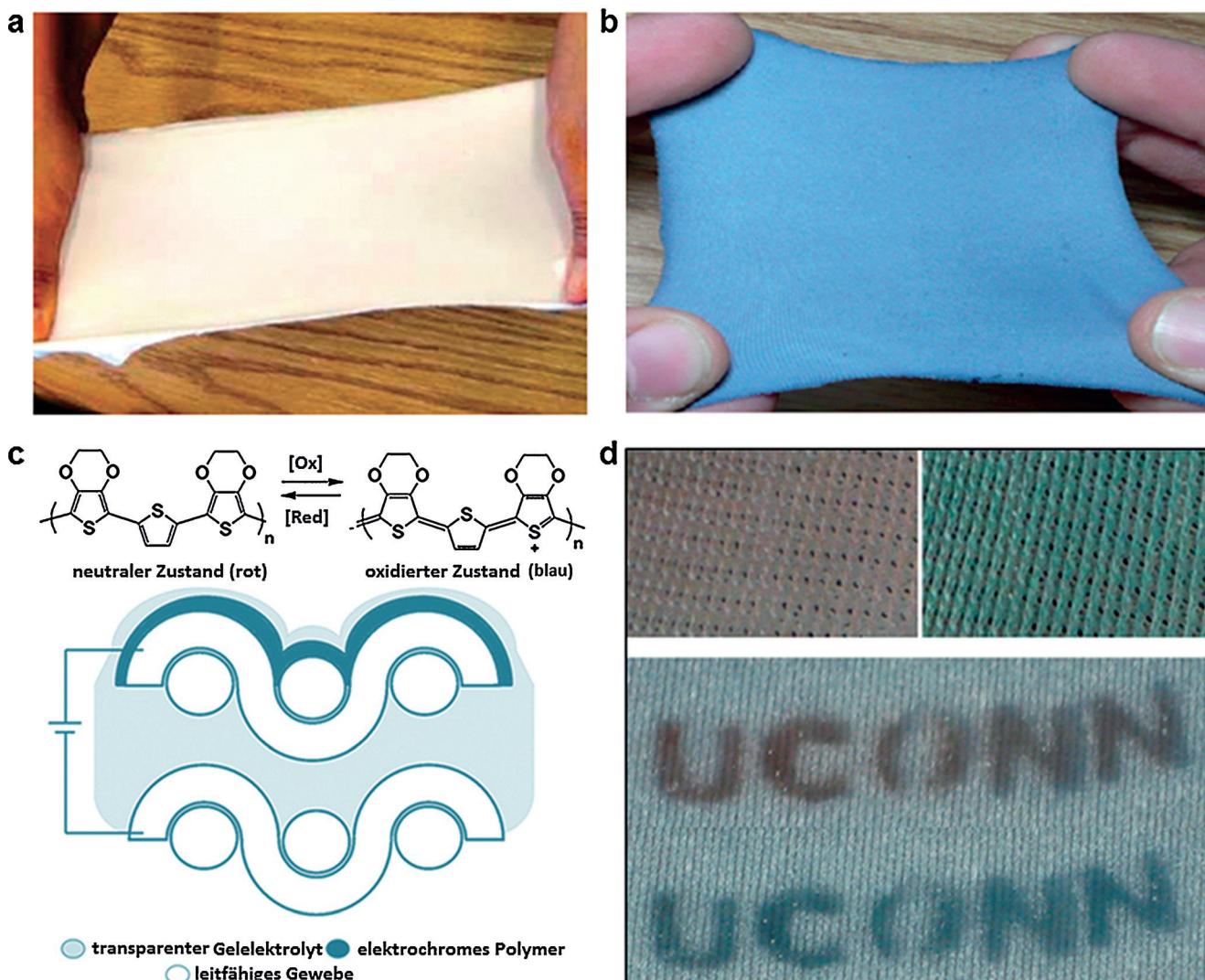


Abbildung 7. Elektrochrome Funktionseinheiten auf Textilbasis. a,b) Streckfähiger Spandexstoff vor und nach Tränken mit PEDOT:PSS. c) Struktur des elektrochromen Polymers in zwei Redoxzuständen und Querschnitt des rein organischen elektrochromen Spandexstoffs. d) Gestreckte elektrochrome Spandexstoffelektrode in verschiedenen Zuständen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [116,117], Copyright 2010 ACS; 2010 ACS.

erhältlicher und häufig verwendeteter Stoff, der durch Tränken mit einer PEDOT:PSS-Lösung leitfähig gemacht wurde.^[116] Die leitfähigen Spandextextilien waren flexibel und erzeugten bei Formänderungen eine blaue Farbe (Abbildung 7 a,b).^[116] Ein elektrochromes Textil wurde hergestellt, indem eine Seite des leitfähigen Spandex mit einer elektrochromen Vorstufe besprührt wurde und zwei leitfähige Spandexelektroden dann flächig mit der aktiven Seite zusammengefügt wurden.^[117] Das elektrochrome Textil erzeugte zwei Farben, Rot oder Blau, als Folge der unterschiedlichen Redoxzustände des elektrochromen Polymers (Abbildung 7 c,d). Basierend auf dieser Struktur kann durch Anwendung mehrerer elektrochromer Polymere leicht eine Vielzahl an Farben realisiert werden. Zum Beispiel ergaben zwei Polymere eine reversible Vierfarbkombination, und der Farbwechsel erfolgte binnen 15 s bei einer Spannungsänderung von -2.0 nach +2.0 V.

Ähnlich wie elektrochrome Fasern wurden elektrochrome Textilien durch Abscheidung von thermochromen Tinten auf leitfähigen Stoffen hergestellt.^[118] Zum Beispiel wurden leitfähige PEDOT-Nanovliese als elektrothermische Quelle genutzt, um bei thermochromen Tinten einen Farbwechsel auszulösen. Die Einfachheit dieses Aufbaus ist sehr attraktiv für die Entwicklung flexibler Textilien, allerdings sind in Anbetracht der relativ hohen Spannungen Sicherheitsaspekte zu berücksichtigen.

Die Farben der zugrundeliegenden Stoffe mischen sich mit den Farben des elektrochromen Effekts. Verschiedenfarbige Stoffe wurden mit PEDOT:PSS getränkt, um elektrochrome Bauelemente herzustellen.^[119] Es wurde gefunden, dass hellere und leuchtendere Stoffe die beobachteten Farben über einen subtraktiven Mischungseffekt beeinflussen, die zwei Zustände der elektrochromen Materialien oder Bauelemente wurden jedoch nicht negativ beeinflusst. Diese Information könnte für die Herstellung einer Vielzahl tragbarer

Displays oder modischer Muster unterschiedlicher Farbkombinationen nützlich sein.

4.1.3. Praktische Anwendungen

Elektrochrome Technologien stehen kurz vor der praktischen Anwendung und sind hoch interessant für den Verbrauchermarkt. Zum Beispiel hat sich Nike die Verwendung elektrochromer Materialien in Sportschuhen patentieren lassen, deren Farbe sich per Smartphone wechselt.^[120] Allerdings muss das chromatische Verhalten der vorhandenen Materialien und Funktionseinheiten noch weiter verbessert werden. Für die Polydiacetylen-basierten elektrochromen Fasern sind mehr Farben und höhere Stabilitäten erforderlich, und bei den elektrothermischen Textilien müssen die elektrischen Widerstände der leitfähigen Fasern und Stoffe reduziert werden, um die Arbeitsspannung zu senken und die Sicherheit zu verbessern. Die beiden oben beschriebenen Systeme haben eine einfache Struktur mit nur einer leitfähigen Elektrode. Für die elektrochromen Funktionseinheiten, die leitfähige Polymere als aktive Schicht verwenden, benötigt man zwei Faser- oder Stoffelektroden sowie einen Elektrolyten, und es gibt zwei Schnittstellen zwischen Elektrolyt und aktiven Material und der Elektrode. Solche Schnittstellen sollten genügend stabil sein, um robuste Operationen auszuhalten, insbesondere bei flexiblen Textilien. Außerdem reagieren die Elektrode und das aktive Material empfindlich auf Temperaturänderungen, Feuchtigkeit und mechanische Spannung, sodass für den Langzeitgebrauch eine Versiegelung erforderlich ist, die das Textil luftdicht und damit unkomfortabel macht.

Obwohl viele Anstrengungen unternommen wurden, um neue elektrochrome Polymere zu synthetisieren und neue Architekturen zu entwerfen, um Mehrfarbigkeit und Tragbarkeit zu realisieren, verbleiben große Herausforderungen für die praktische Anwendung.^[105,121] Zum Beispiel sollte die Langzeitstabilität der elektrochromen Materialien und Bauelemente weiter studiert werden, Farbkontraste und optische Helligkeiten sind niedrig, die Farbvielfalt müsste größer sein und Lichtstreuung an der rauen Oberfläche reduziert die optische Helligkeit.

4.2. Elektrolumineszenz

Elektrolumineszierende Bauelemente wandeln elektrische Energie in Licht um. Ein typisches elektrolumineszierendes Bauelement besteht aus einer Leuchtmittelschicht zwischen zwei Elektroden und erzeugt eine Lichtemission, wenn das Molekül aus dem angeregten Singulettzustand, der durch einen elektrischen Strom hergestellt wurde, in den Grundzustand zurückkehrt.^[122] Die Emissionsfarbe eines elektrolumineszierenden Bauelements hängt vom Leuchtmittel und den eindotierten Materialien ab. Für elektronische Textilien wurden zumeist flexible organische Leuchtdioden (OLEDs) verwendet, die eine gewisse mechanische Verformung überstehen. Der Schlüsselfaktor bei flexiblen Bauelementen sind flexible, transparente und hoch leitfähige Elektroden. Verschiedene flexible Elektroden wurden erforscht,

einschließlich CNT/Polymer-Verbundfilme, modifizierte Graphenfilme, Silbernanodraht/Polymer-Verbundfilme und leitfähige Polymerfilme.^[123–129] Die Ergebnisse dieser Studien eröffnen den Zugang zu flexiblen und streckfähigen elektrochromen Textilien.^[130] Vor kurzem wurden auch faserförmige elektrolumineszierende Bauelemente für flexible Textilien entwickelt.^[131–134]

4.2.1. Elektrolumineszierende Fasern

Basierend auf dem Fertigungsprozess für planare OLEDs wurde eine faserförmige OLED erstmals durch Abscheidung von Metallelektroden und des aktiven Materials (Tris(8-hydroxy-chinolinato)aluminium) auf einer mit Polyimid beschichteten SiO₂-Faser mithilfe einer Schattenmaske hergestellt (Abbildung 8a).^[131] Die faserförmige OLED zeigte eine elektrische Charakteristik und Lumineszenzausbeute ähnlich den entsprechenden planaren OLEDs. Dank der eindimensionalen Geometrie, und im Gegensatz zu den planaren OLEDs, war das Elektroluminesenzspektrum unabhängig vom Beobachtungswinkel. Diese Eigenschaft ist wichtig für textilbasierte Anwendungen. Allerdings sind das komplexe Fertigungsverfahren unter Hochvakuum und die geringe Flexibilität der starren Metalldrahtelektrode ungünstige Faktoren für eine kontinuierliche Faserproduktion. In der Folge wurden daher elektrolumineszierende Fasern aus flüssigen Metallmaterialien durch Elektrospinnen hergestellt.^[132] Sie bestanden aus drei koaxialen Schichten mit dem flüssigen Metall Galinstan als Kathodenkern, einer Zwischenschicht aus einem aktiven ionischen Übergangsmetallkomplex und einem Indiumzinnoxidfilm als äußere Anode (Abbildung 8b). Die Leuchtkraft der Fasern stieg mit zunehmender Spannung, und die Elektrolumineszenz konnte durch eine Kamera detektiert oder mit dem bloßen Auge wahrgenommen werden. Um Leckage des Flüssigmetalls zu verhindern, mussten die Fasern versiegelt werden, ferner erforderte die Verschaltung des flüssigen Kerns eine dünne Spitze. Beides sind ungünstige Faktoren für die praktische Anwendung. Es wird daher vorgeschlagen, flexible und leitfähige feste Materialien wie leitfähige Polymere, CNTs oder Graphen anstelle des flüssigen Metallkerns zu verwenden, allerdings sind mehr Studien notwendig, um die Tauglichkeit dieser Strategie zu verifizieren.

Vor kurzem wurde eine neuartige elektrolumineszierende Faser mit einer koaxialen Struktur aus einer modifizierten Metalldrahtkathode, einer CNT-Schicht als Anode und einer dazwischen befindlichen leitfähigen Polymerverbundschicht entwickelt (Abbildung 8c).^[133] Die Beschichtung mit den elektrolumineszierenden Polymeren erfolgte durch einen einfachen lösungsbasierten Prozess. Die ausgerichtete CNT-Anodenschicht zeichnet sich durch hohe Transparenz (> 87 % bei 550 nm), Leitfähigkeit (10^2 – 10^3 S cm⁻¹), Flexibilität und Stabilität aus. Die Farben der elektrolumineszierenden Fasern (blau, gelb und Mischungen davon) konnten über die Spannung (5.6–13 V) gezielt eingestellt werden und erreichten eine hohe Leuchtfähigkeit von 609 cd m⁻². Die Fasern behielten eine Helligkeit von 90 % nach 100 Biegezyklen und konnten zu Textilien mit unterschiedlichen Farben und Mustern geknüpft werden (Abbildung 8d). Obwohl aufgrund der

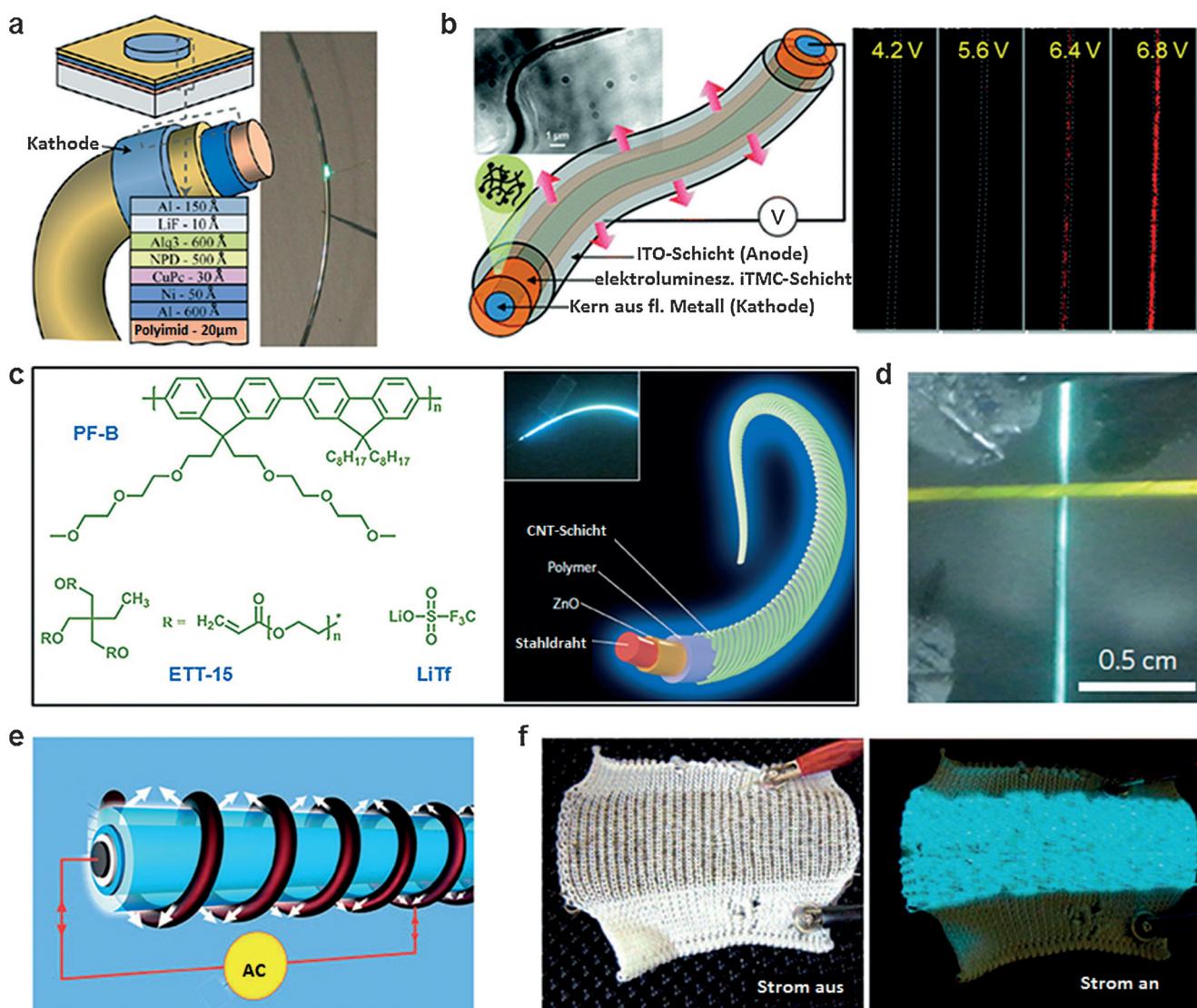


Abbildung 8. Faserförmige elektrolumineszierende Bauelemente. a) Faserförmige organische Leuchtdioden mit einer ähnlichen Struktur wie das planare Bauelement. Tris(8-hydroxy-chinolinato)aluminium wurde als Emitterschicht verwendet. b) Auf einem ionischen Übergangsmetallkomplex basierende elektrolumineszierende koaxiale Fasern mit dem flüssigen Metall Galinstan als Elektrode. c) Struktur der Materialien in der Emitterschicht und der entsprechenden elektrolumineszierenden Faser basierend auf einer CNT-Elektrode. d) Strickwerk der elektrolumineszierenden Fasern aus (c) mit unterschiedlichen Farben. e) Aufbau der elektrolumineszierenden Faser basierend auf Silber-beschichtetem Polyester. f) Polyesterstoff aus elektrolumineszierenden Fasern im nichtangeregten und angeregten Zustand. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [131–134], Copyright 2007 Wiley-VCH; 2012 ACS; 2015 Nature; 2012 SAGE.

relativ niedrigen Leitfähigkeit der CNT-Anode etwas höhere Spannungen als bei einer konventionellen OLED angelegt werden müssen, bietet sich der Fertigungsprozess für die großskalige Produktion an.

Metalldrähte sind aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeiten und geringen Kosten typische Materialien für elektrolumineszierende Fasern. Allerdings sind sie nicht elastisch und wenig flexibel, sodass andere Arten von elastischen leitfähigen Fasern für elektronische Textilien gewünscht sind. Für eine kontinuierliche elektrolumineszierende Faser wurde eine Silber-beschichtete Faser als Basis-elektrode verwendet, die mit einer dielektrischen Isolator-schicht, einer elektrolumineszierenden Schicht und einer dielektrischen transparenten Schicht ummantelt und mit einer

Cu-Drahtelektrode helikal umwickelt wurde (Abbildung 8e).^[134] Die Leuchtstärke der Faser konnte über die Frequenz der angelegten Spannung gezielt eingestellt werden (Abbildung 8 f). Allerdings war eine sehr hohe Mindestspannung von 90 V nötig. Zudem war die Leuchtstärke über die Faser uneinheitlich, vermutlich wegen der Isolatorschicht. Mögliche Anwendungen könnten sich in Bereichen mit hoher Leistungsabgabe finden, z. B. in Automobilen.

4.2.2. Elektrolumineszierende Textilien

Im vorigen Abschnitt wurden elektrolumineszierende Textilien beschrieben, die durch Verweben von Fasern produziert werden. Die Gewebeelektrode müssen transparent,

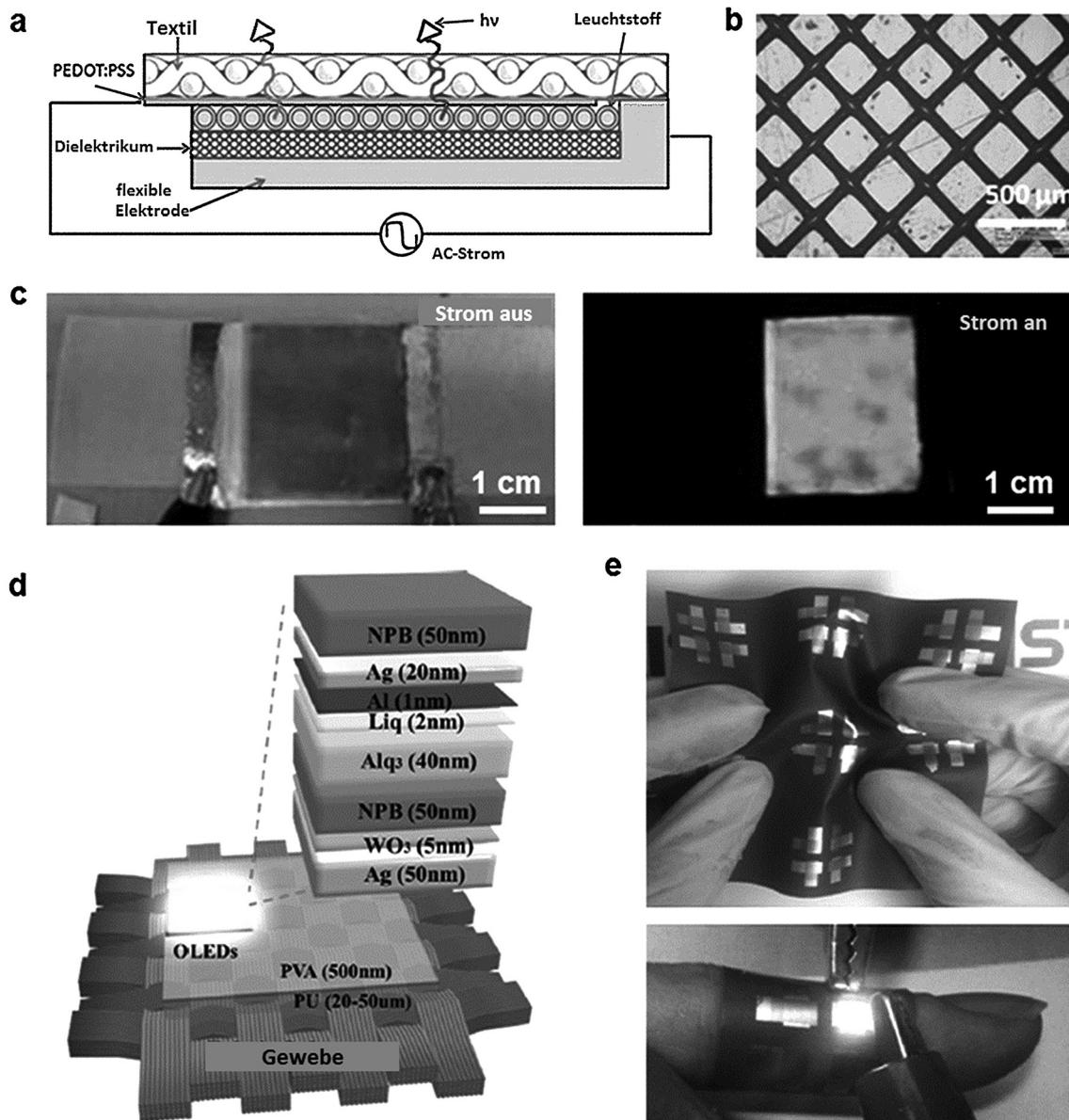


Abbildung 9. Textilbasierte elektrolumineszierende Bauelemente. a) Aufbau eines flexiblen elektrolumineszierenden Gewebes. b) Poly(ethylenterephthalat)-Gewebe mit aufgedrucktem PEDOT:PSS. c) Elektrolumineszierendes Bauelement basierend auf Poly(ethylenterephthalat)/CNT/PEDOT/Nylon vor und nach Anlegen einer Spannung. d) Gewebe-OLED mit einer Emitterschicht aus Tris(8-hydroxychinolinato)aluminium. e) Photographien der Gewebe-OLED beim Falten (oben) und unter Licht (unten). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [135–137], Copyright 2011 Wiley-VCH; 2012 RSC; 2013 Elsevier.

leitfähig und flexibel sein. In einer typischen Fertigung wurde PEDOT:PSS auf ein monofilamentöses Gittergewebe als Elektrode aufgedruckt, und ein elektrolumineszierendes Textil wurde hergestellt, indem Schichten des Leuchtmittels und eines Dielektrikums zwischen der oberen Gewebeelektrode und der unteren Al-Elektrode abgeschieden wurden (Abbildung 9a,b).^[135] Eine Leuchtstärke von 44.0 cd m^{-2} bei 400 V und 400 Hz wurde erzielt. Zur Erhöhung der Leuchtstärke wurden andere hoch leitfähige Materialien wie CNTs in die Leiterschicht des Gewebes eingeführt (Abbildung 9c).^[136]

Die oben beschriebenen Gewebe haben typischerweise niedrige Leuchtstärken und erfordern hohe Betriebsspan-

nungen. Vor kurzem wurden OLEDs auf kommerziellem Polyester-Gewebe entwickelt (Abbildung 9d,e),^[137] die eine niedrige Betriebsspannung von 2.5 V, eine Leuchtstärke von 3.04 cd m^{-2} und eine Stromausbeute von 8 cd A^{-1} aufwiesen. Die Gewebe waren leichtgewichtig und flexibel, und nach 1000-maligem Biegen (mit 5 mm Radius) waren keine Veränderungen der elektrischen oder optischen Charakteristika zu beobachten. Allerdings war die Zugspannung gering, und die Gewebe vertrugen keine Streckung und Verdrehung. Außerdem verschoben sich die Emissionsfarben je nach Beobachtungswinkel. Unter dem Strich haben beide elektrolumineszierenden Textilarchitekturen ihre Vor- und Nachteile und sollten je nach spezifischer Anwendung gewählt werden.

4.2.3. Praktische Anwendungen

Die gewünschten Eigenschaften eines elektrolumineszierenden Textils (verformbar, atmungsaktiv, bequem) lassen sich am ehesten auf der Faserebene realisieren.^[138] Die elektrolumineszierenden Fasern können dann durch Weben, Stricken, Stickern, Laminieren oder Nähen in Textilien integriert werden. Kleidungsstücke mit integrierten LEDs auf leichtgewichtigen flexiblen Substraten sind heute bereits kommerziell verfügbar. Lumalive von Philips ist ein Verfahren für das Verweben von LED-Fasern zu Textilien. Philips hat auch eine Babydecke entwickelt, die für die Lichttherapie eingesetzt werden kann.^[138] Allerdings gilt es noch etliche Herausforderungen zu bewältigen, bevor eine großskalige Produktion von elektrolumineszierenden Fasern und Textilien möglich ist. Zum Beispiel stellen die niedrigen Leuchtdichten und hohen Betriebsspannungen kritische Hindernisse dar, und auch die Langzeitstabilität muss verbessert werden.

4.3. Elektromechanische Aktuation

Elektrisch betriebene Aktuatoren werden für mechanische Anwendungen wie z.B. in der Robotik ausführlich erforscht. Sie bestehen üblicherweise aus aktiven Materialien, die beim Anlegen einer Spannung ihre Form und Abmessungen verändern können.^[138] Die vielversprechendsten aktiven Materialien für smarte Textilien sind elektroaktive Polymere, die leichtgewichtig, weich und flexibel sind. Die elektroaktiven Polymere können auch leicht zusammen mit anorganischen Materialien verarbeitet werden. Insgesamt gibt es bislang relativ wenige Optionen für die Konstruktion elektrisch betriebener Faser- und Gewebeaktuatoren; in den meisten Fällen kommen CNT-Fasern oder CNT-Verbundstoffe zum Einsatz.

4.3.1. Elektromechanische Kohlenstoffnanofasern

Die unseres Wissens ersten CNT-Aktuatoren waren so ausgelegt, dass Ladungsinjektion und -extraktion eine Kontraktion bzw. Expansion des Materials bewirkten.^[139] Viele weitere Studien folgten, in denen versucht wurde, das Aktuationsverhalten durch Änderung des Elektrolyten und der Anordnung der CNTs zu verbessern. Im Allgemeinen sind CNTs das bevorzugte Material für elektromechanische Aktuatoren mit großer und schneller Aktuation. Hierbei wurde gefunden, dass ausgerichtete CNT-Fasern um eine Größenordnung höhere mechanische Spannungen erzeugen als verschlungene CNTs.^[140] Verschiedene ausgerichtete CNT-Assemblage, neben Fasern auch Arrays und Schichten, zeigten elektrochemische Aktuation.^[141–144] In den meisten Fällen wurden diese Aktuatoren jedoch durch Ladungsinjektion betrieben und lagen in flüssigen oder gelartigen Elektrolyten vor, was für textilbasierte Anwendungen schwierig ist.

Vor kurzem wurde gefunden, dass ausgerichtete CNT-Fasern über einen anderen Mechanismus, nämlich den elektromagnetischen Effekte, als hocheffiziente Aktuatoren an der Luft agieren.^[145–148] Eine blanke CNT-Faser ging hoch reversible Kontraktionen, Rotationen und Verdrehungen ein.^[145] Die Aktuation konnte bewirkt werden, indem ein niedriger elektrischer Strom direkt, d.h. ohne einen Elektrolyten durchgeleitet wurde. Die Kontraktionsspannung betrug über 2 %, der Rotationswinkel 360°. Es wurde postuliert, dass das Amperesche Gesetz die longitudinale Kontraktion und Torsionsrotation der helikal ausgerichteten CNTs bestimmt.^[145] Die Mikrostruktur der CNT-Fasern spielte eine wichtige Rolle für das Verhalten der Aktuatoren.^[146] Eine sekundäre CNT-Faser wurde durch Verdrillen eines Bündels von primären CNT-Fasern hergestellt (Abbildung 10a). Das Material führte beim Anlegen einer Spannung kontrollierte Bewegungen entsprechend einer Feder,

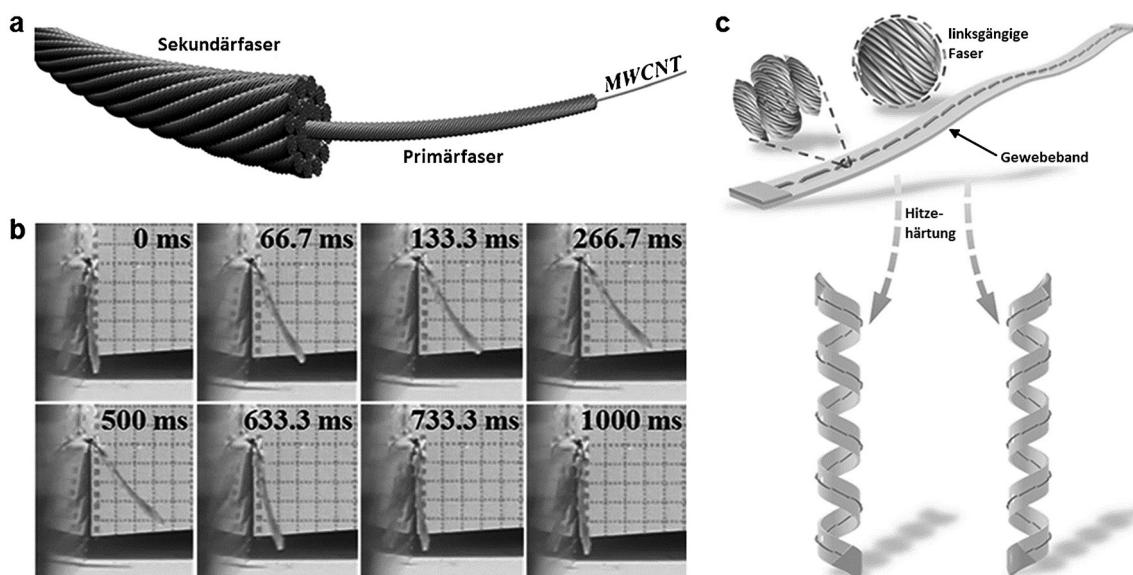


Abbildung 10. Elektrisch verformbare Fasern. a) Eine helikale sekundäre CNT-Faser, aufgebaut aus primären CNT-Fasern. b) Flatterbewegung einer artifiziellen Schwinge basierend auf sekundären CNT-Fasern. c) Bänderförmiger Aktuator, hergestellt durch Einweben von CNT-Fasern in einen Kapton-Film Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [146, 149], Copyright 2015 Wiley-VCH; 2015 Wiley-VCH.

einer Schwinge oder einer Rute aus (Abbildung 10b). Die sekundären Fasern zeigten aufgrund ihrer hierarchischen Mikrostruktur eine deutlich höhere mechanische Spannung bei gleicher Stromdichte. Es wurde außerdem gefunden, dass sowohl die kontraktive Spannung als auch die Rotationskapazität durch die Bildung spiralförmiger Strukturen erhöht werden können.^[149] Die resultierenden Fasern konnten leicht in Polymerfilme eingewoben werden, um Gewebe mit Aktuatorstreifen herzustellen, die programmierbare Bewegungen wie Biegeprozesse, Rotation, Kontraktion und Elongation eingehen können (Abbildung 10c). Auch andere mechanische Bewegungen wurden mit elektromechanischen CNT-Fasern beobachtet, z.B. Verdichtung, Änderung des Spannungsmoduls und der kollektiven elektromagnetischen Kräfte.^[147]

Elektrothermisch Erwärmen kann ebenfalls die Aktuation von CNT-Fasern aufgrund der Strukturänderung von Gastmaterialien auslösen. Eine spiralierte CNT/Paraffinwachs-Verbundfaser zeigte eine Zugaktuation von 1200 Zyklen pro Minute und einen Hub um 3 % über mehr als 1.4 Millionen Zyklen.^[150] Das Aktuatorverhalten konnte durch Verringerung des Spiraldurchmesser und Erhöhung der Stromspannung verbessert werden, allerdings führte die erhöhte Spannung zu einer geringeren Lebensdauer aufgrund zu starker Erwärmung und Verdampfung des Paraffins.^[147] Ähnlich wie die mehrwandigen gedrehten CNT-Fasern bestehend aus Schichten ausgerichteter CNTs konnten helikale einwandige CNT-Fasern aus Spinnweb-artigen dünnen Filmen einwandiger CNTs mit eng angeordneten Schleifen entlang der Faserachse aufgebaut werden.^[151] Paraffinwachs wurde zur Bildung von Verbundfasern hergestellt, die eine mechanische Spannung von 90 % oder eine Druckkraft von über 15 MPa unter einer Spannung von nur 2 V erzeugten. Diese Aktuationen wurden sowohl der elektromagnetischen Anziehung der CNTs als auch der Volumenexpansion des Wachses zugeschrieben. Für praktische Anwendungen CNT-basierter Fasern in smarten Textilien können hierarchische Strukturen und Verbundmaterialien je nach Einsatzbereich gezielt entworfen werden.

4.3.2. Elektrothermisch betriebene Polymeraktuatoren

Bei elektrothermisch aktiven Polymerverbundmaterialien kann durch Anlegen einer Spannung Expansion/Kontraktion und Biegeverhalten ausgelöst werden. Diese Polymeraktuatoren benötigen keinen Elektrolyten und funktionieren an der Luft. Formgedächtnispolymeren wurden in Form von Fasern, Filmen und Schäumen in Textilien eingearbeitet und werden üblicherweise durch Erwärmen aktiviert. Werden leitfähige Füllmittel wie Kohlenstoffnanomaterialien eingebracht, kann auch mittels Elektrizität der Formgedächtniseffekt von Polymeren stimuliert werden.^[152,153] Die Füllmittel erzeugen ein elektrisch leitfähiges Netzwerk als Ressource für die Joulesche Erwärmung und verbessern außerdem die mechanischen Eigenschaften des Polymers. Elektroaktive Formgedächtnisfasern wurden durch den Einbau von CNTs in Formgedächtnispolymeren entwickelt.^[154] Diese Verbundfasern wurden unter externem Druck zunächst bei hohen Temperaturen gestreckt und dann auf Raumtemperatur ab-

gekühlt. Unter einer Spannung von 210 V begannen die Verbundfasern zu schrumpfen und erreichten wieder ihre ursprüngliche Länge. Für die praktische Anwendung in Textilien müssen das Formerholungsverhältnis, das Reparaturverhältnis und die Druckbelastung weiter verbessert werden, z.B. durch Erhöhen der Dispersion und Ausrichtung der CNTs. Aus Sicherheitsgründen muss außerdem die angelegte Spannung gesenkt werden.

5. Elektrische Multifunktionstextilien

Es gibt derzeit große Forschungsbemühungen, die Erzeugung, Speicherung und Nutzung von Elektrizität in einem einzelnen Textil zu integrieren. Die wichtigsten Ansätze werden in den nachfolgenden Abschnitten diskutiert.

5.1. Integrierte Erzeugung, Speicherung und Nutzung von Elektrizität

5.1.1. Integrierte Erzeugung und Speicherung von Elektrizität

Selbstbetriebene Elektronik erfordert die Erzeugung und Speicherung von Elektrizität in einem einzelnen Textilteil. Die größten Bemühungen gibt es derzeit bei der Integration von DSSCs und Superkondensatoren, deren Materialien, Strukturen und Fertigungsmethoden gut kompatibel sind. In einem einfachen Modell wurden ein modifizierter Ti-Draht und eine ausgerichtete CNT-Faser, die teils mit photoaktiven Materialien für die photoelektrische Umwandlung und teils mit elektrochemisch aktiven Materialien für die Energiespeicherung beschichtet war, zu einer integrierten Faser für die Elektrizitätserzeugung und -speicherung gedreht. Die Faser erreichte eine Energieumwandlungseffizienz für die Energieumwandlung von 2.2 % und eine Energiespeichereffizienz von 1.5 %.^[155] Um die Eigenschaften der doppelfunktionalen Faser zu verbessern, wurde eine koaxiale Struktur bestehend aus CNT-Schichten anstelle der CNT-Faser entwickelt. Die photoelektrischen Umwandlungs- und Energiespeichereffizienzen erreichten 2.73 % bzw. 75.7 %; für die Gesamteffizienz wurde ein Wert von 2.06 % errechnet.^[156] Die Verwendung von flüssigen Elektrolyten in dem für die photoelektrische Umwandlung zuständigen Teil ist inkompatibel mit einer kontinuierlichen Fertigung und Langzeitstabilität. Aus diesem Grund wurden Polymersolarzellen anstelle von DSSCs mit dem Superkondensator kombiniert, und ein reines Festkörperelement mit verbesserter Flexibilität und Stabilität wurde hergestellt. Allerdings war die Energieumwandlungseffizienz der Polymersolarzelle niedriger als die der DSSC, sodass die Gesamteffizienz der reinen Festkörperfaser für die Elektrizitätserzeugung und -speicherung deutlich reduziert war. Die multifunktionellen faserförmigen Bauelemente konnten zu kommerziellen Textilien gewoben werden.^[157]

Da sowohl Solarzellen als auch Superkondensatoren in streckfähige Fasern und Textilien eingearbeitet werden können, lassen sich auch die integrierten multifunktionellen Bauelemente in streckfähiger Form erhalten. Zum Beispiel wurde zunächst ein streckfähiger faserförmiger Superkon-

densator hergestellt und anschließend mit einer federartigen modifizierten Titandraht-Photoanode kombiniert und mit einer ausgerichteten CNT-Schicht als Gegenelektrode eingedreht, um ein photoelektrisches Bauelement zu erhalten.^[158] Die Gesamteffizienz der Energieumwandlung und -speicherung erreichte 1.83 %, was dem Wert des nichtstreckfähigen Elements nahekommt.

Integrierte Bauelemente wie das oben erwähnten enthalten zwei unterschiedliche Funktionselemente, die eine gemeinsame Elektrode teilen oder über zusätzliche leitfähige Drähte miteinander verbunden sind. Ein einfacheres „All-in-one“-Element wurde entwickelt, das photoaktive und elektrochemisch aktive Materialien zwischen zwei gedrehten Faser-elektroden enthält.^[159] Es erreichte eine Energieumwandlungseffizienz von 6.58 % und eine spezifische Kapazität von 85.03 mFcm⁻¹.

Piezoelektrische Nanogeneratoren konnten ebenfalls mit Superkondensatoren bzw. Lithiumionenbatterien basierend auf modifizierten Kohlenstoffgewebeelektroden kombiniert werden.^[160,161] Die elektrische Energie wurde aus mechanischer Energie erzeugt und in Form elektrochemischer Energie gespeichert. Es besteht auch die Möglichkeit, mehrere Arten von elektrischen Generatoren mit elektrochemischen Speicherelementen zu kombinieren, um elektrische Energie zu erzeugen, die aus verschiedenen Quellen aus der Umgebung gesammelt wird. Zum Beispiel kann elektrische Energie aus solarer und mechanischer Energie erzeugt und in einem Superkondensator gespeichert werden, indem man eine DSSC, einen PENG und einen Superkondensator in einer Faser integriert. Eine mit Au- und ZnO-Nanodrähten beschichtete Polymerfaser wurde als gemeinsame Elektrode verwendet, und mit Graphen beschichtete Kupfernetze wurden als weitere Elektrode um die Faser gedreht. Der PENG-Teil wurde direkt erhalten, die DSSC- und Superkondensator-Teile wurden mit flüssigem bzw. Gel-elektrolyt gefüllt. Allerdings war die Umwandlungseffizienz für Solarenergie extrem niedrig (0.02 %) aufgrund der geringen Transparenz des Cu-Netzes. Die spezifische Kapazität von 0.4 mFcm⁻² war etwas geringer als die Kapazität anderer faserförmiger Superkondensatoren. Obwohl die Gesamteffizienz der Elektrizitätserzeugung und -speicherung relativ niedrig war, stellte die Faser ein vielversprechendes Modell für die Entwicklung multifunktioneller Bauelemente dar.

5.1.2. Integrierte Speicherung und Nutzung von Elektrizität

Wie bereits erwähnt, kann elektrische Energie elektrochemisch in Superkondensatoren gespeichert werden, während Elektrochromie basiert auf elektrochemischen Redoxreaktionen leitfähiger Polymere realisiert werden kann. Die Integration von Speicherung und Nutzung von Elektrizität ist daher ein vielversprechendes Konzept für die Entwicklung von Textilien mit autonomem Farbwechsel oder autonomer Überwachung des Betriebszustands. Vor diesem Hintergrund wurde durch Abscheidung von Polyanilin auf ausgerichtete CNT-Schichten auf einer elastischen Faser ein elektrochromer faserförmiger Superkondensator entwickelt.^[90] Das Bauelement erreichte eine spezifische Kapazität von 255.5 Fg⁻¹, eine Energiedichte von 12.75 Wh⁻¹kg⁻¹ und

eine Leistungsdichte von 1494 W kg⁻¹. Zusätzlich wechselte es während der Ladungs-Entladungs-Vorgänge seine Farben zwischen blau, grün und hellgelb. Die Farbwechsel waren schnell und reversibel, was zur effektiven Anzeige des Betriebszustands von Superkondensatoren genutzt werden könnte. Kapazität und elektrochromes Verhalten blieben auch beim Biegen und Strecken über hunderte von Zyklen aufrechterhalten. Diese elektrochromen faserförmigen Superkondensatoren könnten zu Geweben gewoben werden, die gezielt entworfene Muster anzeigen können.

5.2. Integration mit Sensorfunktionen

Neben der Erzeugung, Speicherung und Nutzung von Elektrizität können elektronische Textilien noch mit weiteren Funktionalitäten ausgerüstet werden. Am häufigsten wurden Sensoren untersucht, die auf Änderungen in der Umgebung ansprechen und für intelligente Regelungssysteme, im Personenschutz, im Gesundheitsbereich und für Frühwarnsysteme interessant sind.^[138,162–164] Im Folgenden stellen wir typische Faser- und Textilsensoren vor, die auf unterschiedliche Reize wie mechanische Stimuli, Temperatur, chemische Substanzen und Feuchtigkeit ansprechen.

5.2.1. Zug- und Drucksensoren

Zu den am besten erforschten elektronischen Sensoren gehören Zug- und Drucksensoren.^[165] Die elektronischen Faser- und Textilsensoren, die auf Zug- und Druckkräfte ansprechen, können nach dem Sensormechanismus in drei Arten kategorisiert werden: resistive, kapazitive und autonome Sensoren. Bei den resistiven Sensoren tritt eine Änderung des elektrischen Widerstands auf, wenn bei Einwirkung einer mechanischen Spannung oder eines Drucks die Geometrie der Faser oder des Textils verformt wird. Kapazitive Sensoren bestehen typischerweise aus einer dielektrischen Schicht zwischen zwei leitfähigen Schichten.^[166] Die Kapazität ändert sich mit der Dickeänderung der dielektrischen Schicht, die durch mechanische Stimuli verursacht wird. Autonome Sensoren werden typischerweise aus piezoelektrischen Materialien hergestellt und erzeugen ohne externe Stromquellen elektronische Signale bei Einwirkung mechanischer Kräfte.

Resistive Sensoren

Resistive Fasersensoren wandeln eine Widerstandsänderung in eine Messung der mechanischen Spannung um und wurden aufgrund ihrer einfachen Struktur ausführlich untersucht. Die Änderung des Widerstands kann auf verschiedene Weise hervorgerufen werden, z.B. durch Verformung der Faser oder des Textils, durch Änderung des Kontaktwiderstands zwischen den leitfähigen Komponenten oder durch Änderung des Widerstands der Verbundfaser verursacht durch die Separation leitfähiger Additive. Elektrische Leitfähigkeit und Streckfähigkeit sind entscheidende Eigenschaften für elektronische Zug- und Drucksensoren.

Eine Vielzahl leitfähiger Materialien wurde als Leiterschichten verwendet, darunter leitfähige Polymere, Kohlenstoffmaterialien und metallische Nanodrähte. Als elastische Substrate dienen kommerzielle Polymerfasern wie Polyamid 6, Lycra, Polyolefin und Polyurethan. Polypyrrol und PEDOT:PSS sind die am häufigsten eingesetzten leitfähigen Polymere aufgrund ihrer guten elektrischen Leitfähigkeiten und piezoresistiven Eigenschaften. Beide wurden mittels verschiedener Techniken wie Tauchverfahren, In-situ-Polymerisation und chemische Dampfabscheidung auf kommerziellen Polymerfasern zur Bildung von Leiterschichten abgeschieden.^[167–169] Allerdings waren die Leiterschichten beim Streckvorgang instabil aufgrund der weichen Oberflächen der Polymerfasern.^[167,168] Um dieses Problem zu vermeiden, wurden Strukturdefekte oder chemische Gruppen auf der Oberfläche der Fasersubstrate erzeugt, um auf diese Weise die Grenzflächenadhäsion zwischen dem Substrat und der Leiterschicht zu verstärken.^[169] Die so erhaltenen Fasersensoren waren jedoch ebenfalls wenig streckfähig (1.5 %) und zeigten instabile Sensoriken aufgrund einer ausgeprägten Fehlpassung zwischen Leiterschicht und Polymerfasersubstrat.

Die Streckfehlpassung zwischen Leiterschicht und Polymerfasersubstrat konnte durch die Anwendung von Verbundprozessen anstelle von Beschichtungsmethoden effizient vermieden werden. Eine Verbundstruktur aus PEDOT:PSS und einer Polyurethanfaser war in der Lage, eine starke Streckung von 260 % zu messen.^[170] Metallische Nanodrähte mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten konnten ebenfalls in

Polymermatrizen eingeführt werden und erbrachten deutlich verbesserte Eigenschaften. Zum Beispiel wurden durch einen Nassspinnprozess und anschließende Adsorption und Reduktion einer Ag-Vorstufe Styrol-Butadien-Styrol-Fasern mit eingearbeiteten Silbernanodrähten hergestellt (Abbildung 11 a,b).^[171] Das erhaltene Verbundmaterial erreichte eine überlegene elektrische Leitfähigkeit von 2450 Scm^{-1} und eine Bruchspannung von 900 %. Die Fasern konnten zu Handschuhen mit der Fähigkeit zur Gesten- und Bewegungsdetektion gewoben werden. Einige andere Arten von leitfähigen Nanodrähten und Nanopartikeln konnten ebenfalls in streckfähige Fasersubstrate mit spezifischen Sensorfunktionen eingearbeitet werden.^[172,173]

Die Verbundfasersensoren sind für eine Vielzahl von Anwendungen vielversprechend, allerdings ist ihr Herstellungsprozess recht komplex. Vor diesem Hintergrund wurden intrinsisch leitfähige Materialien ohne Additivzusatz entwickelt, die direkt als Zug- und Drucksensoren genutzt werden können. Eine nassgesponnene PEDOT:PSS-Faser erreichte eine hohe Leitfähigkeit von 2800 Scm^{-1} , deutlich höher als der von der Verbundfaser erreichte Wert.^[174] Die Faser konnte zyklische Streckungen mit einer Zugspannung von bis zu 20 % messen. Allerdings sind diese polymerbasierten Fasersensoren wenig stabil. CNTs sind aufgrund ihrer guten mechanischen und elektrischen Eigenschaften über viele Jahre ausführlich erforscht worden.^[175] Insbesondere wurden ausgerichtete CNT-Fasern mit Zugstärken im Bereich 10^3 MPa und Leitfähigkeiten im Bereich 10^3 Scm^{-1} als Spannungssensoren untersucht.^[176,177] Eine federartige CNT-

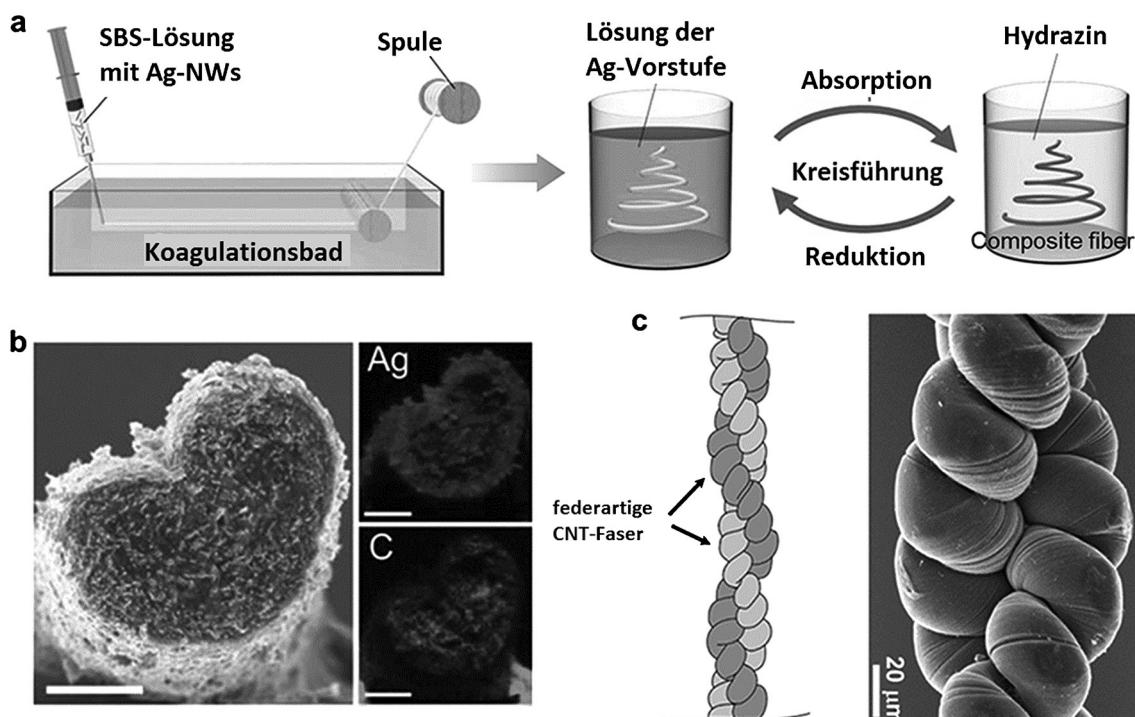


Abbildung 11. Resistive Sensoren für Streck- und Druckmessungen. a) Herstellung eines Fasersensors aus Ag-Nanodrähten und Styrol-Butadien-Styrol. b) SEM-Bild der Verbundfaser mit 0.56 Gew.-% Ag-Nanodrähten und energiedispersive Elementkarten für Ag und C innerhalb der Faser. Skalenbalken: 100 µm. c) Optische Aufnahmen der Verbundfaser vor und nach Strecken um 900 %. d) Illustration und SEM-Bild der überdrehten doppelhelikalen CNT-Fasern. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [171,179]. Copyright 2015 Wiley-VCH; 2013 ACS.

Faser wurde hergestellt, die eine hohe Bruchspannung von 285 % aufwies^[178] und eine reversible und lineare Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Zugspannung einging (Abbildung 11 c).^[179,180] In ähnlicher Weise wurden reduzierte Graphenoxidfasern und -bänder auf eine mögliche Verwendung als Spannungssensoren untersucht.^[181] Allerdings ist die Herstellung hochqualitativer CNT- und reduzierter Graphenoxidfasern in größeren Mengen eine Herausforderung.

Es gibt drei Strategien für die Entwicklung von elektronischen Textilien mit Sensorikeigenschaften für Zug- und Druckspannungen: 1) Verweben von Fasersensoren zu elektronischen Geweben;^[182,183] 2) Integration von Fasersensoren in kommerziell erhältliche Textilien wie Tücher und Handschuhe;^[184–187] 3) Abscheidung funktioneller Materialien auf kommerziellen Textilien.^[188–191] Hinzu kommen Elektrospinntechniken als eine neue, einstufige Strategie zur Herstellung elektronischer Textilsensoren.^[192–194] Leitfähige Polymere, z.B. PEDOT:PSS und Polyanilin, wurden zur Herstellung von gewobenen Matten mit zugspannungssensorischen Eigenschaften durch Elektrospinnen verwendet.^[195,196] Insbesondere zeigten die gewobenen Matten eine höhere Ansprechempfindlichkeit dank der größere spezifischen Oberfläche der Nanofasern.

Kapazitive Sensoren

Bei einem kapazitiven Sensor wird der mechanische Stimulus basierend auf der Funktion eines Kondensators in elektrische Signale umgewandelt.^[165,166] Ein typischer planarer kapazitiver Sensor besteht aus einer dielektrischen Schicht zwischen zwei elektrisch leitfähigen Schichten. Die Kapazität (C) eines parallelen Plattenkondensators berechnet sich über die Formel $C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d$; ϵ_0 und ϵ_r sind die Permittivität des Vakuums bzw. die relative Permittivität, A ist die Plattenfläche des Kondensators, d ist der Abstand zwischen den beiden parallelen Kondensatorplatten. Die spezifische Kapazität des Sensors ändert sich, wenn die Variablen A , d und ϵ_r durch die Einwirkung eines mechanischen Stimulus verändert werden. Die kapazitiven Sensoren haben etliche Vorteile, wie z.B. hohe Empfindlichkeiten und niedrigen Energieverbrauch.^[165]

Ähnlich wie der planare kapazitive Sensor bestehen auch faserförmige Sensoren aus zwei Komponenten, nämlich den Elektroden und einem dielektrischen Elastomer. Isolierende Fasern können elektrisch leitfähig gemacht werden, indem leitfähige Materialien wie leitfähige Polymere, Metallnanodrähte und CNTs eingearbeitet werden.^[165,197,198] Elastische Polymere wie Polydimethylsiloxan und Polyurethan können als dielektrische Elastomere dienen.^[166,199] Kürzlich wurde ein neuartiger faserförmiger kapazitiver Streckspannungssensor durch ein Extrusionsverfahren hergestellt (Abbildung 12 a,b).^[200] Die Faser bestand aus abwechselnden Schichten von leitfähiger Tinte und dielektrischem Elastomer und konnte statische sowie dynamische Zug- und Scherspannungen ohne merkliche Hysterese präzise detektieren. Die elastischen Fasern konnten zu Textilien verwoben werden, die menschliche Bewegung aufzeichnen und großes Potential für die tragbare Elektronik haben. Die Produktion

der Fasersensoren mit vierlagiger koaxialer Konfiguration erfordert eine komplizierte Ausrüstung, was für die Herstellung größerer Mengen ungeeignet ist. Alternativ dazu wurde ein neuartiger kapazitiver Sensor aus zwei gestapelten leitfähigen Fasern mit Polydimethylsiloxan als Hülle entwickelt (Abbildung 12 c).^[201] Im Vergleich zum „all-in-one“-Fasersensor erzeugt dieser Sensor eine Kapazität durch den inkrementellen Kontakt zwischen den beiden senkrecht gekreuzten Polydimethylsiloxan-beschichteten Fasern bei Einwirkung eines mechanischen Stimulus (Abbildung 12 d). Der Sensor wies eine hohe Empfindlichkeit und Stabilität auf und konnte zu Stoffen gewoben werden, welche die drahtlose Steuerung von Maschinen durch Gesten ermöglichen (Abbildung 12 e).

Eine Vielzahl von Herstellungsmethoden für kapazitive Textilsensoren wurde untersucht. Das einfachste Verfahren ist das Einweben der kapazitiven faserförmigen Sensoren in kommerzielle Textilien.^[198,200,201] Allerdings sind die derzeitigen Fasersensoren zu dick, um mit handelsüblichen Textilfäden gut verwoben zu werden, und die äußere funktionelle Schicht wird beim Webvorgang leicht beschädigt. Ein alternativer Ansatz ist die Herstellung von kapazitiven Textilsensoren aus kommerziell erhältlichen Textilien in Sandwichkonfiguration.^[202] Die Textilelektroden können durch Einführung leitfähiger Materialien leitfähig gemacht werden.^[162,203] Ähnlich den Plattenkondensatoren ist der Textilsensor aus zwei Textilelektroden und einer isolierenden Zwischenschicht aufgebaut.^[204] Die Textilsensoren konnten in großem Maßstab hergestellt werden und lieferten sehr genaue Messungen.

Im Unterschied zum schichtförmigen Aufbau konnten drucksensorische Textilien auch durch Weben von Fasern, die mit leitfähigen und dielektrischen Schichten ummantelt waren, hergestellt werden (Abbildung 12 f,g).^[199] Die Kondensatoren wurden an den Kreuzungspunkten zwischen den Schuss- und Kettenfäden gebildet und erzeugten ihre Messwerte aufgrund der Änderung der Fadenabstände unter Druck (Abbildung 12 g). Es wurde auch gefunden, dass die Berührung der Fasern mit den Fingern einen Kondensator entstehen lässt, da der menschliche Körper elektrisch leitfähig ist und als Elektrode funktioniert.^[205] Kapazitive Gewebe dieser Art können als tragbare Tastaturen eingesetzt werden.

5.2.2. Temperatursensoren

Sensoren für Umgebungs- und Körpertemperatur sind eine weitere wichtige Funktionalität smarter tragbarer Sensoren. Metallische Drähte wie Cu, W, Ni und Pt zeigen eine intrinsische Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur.^[206] Vor allem die Platindrähte ermöglichen eine hohe Nachweisgenauigkeit von 0.003 % entsprechend einer Temperaturänderung von 0.03 °C und konnten in elastische Membranen für die klinische Anwendung integriert werden.^[207] Allgemein konnten metallische temperaturempfindliche Drähte durch verschiedene Webtechniken in kommerziell verfügbare Gewebe integriert werden.^[208] Die erhaltenen smarten Textilien zeigten lineare Temperatur-Widerstands-Beziehungen. Ein Problem ist das relativ hohe Gewicht und begrenzte Streckvermögen.

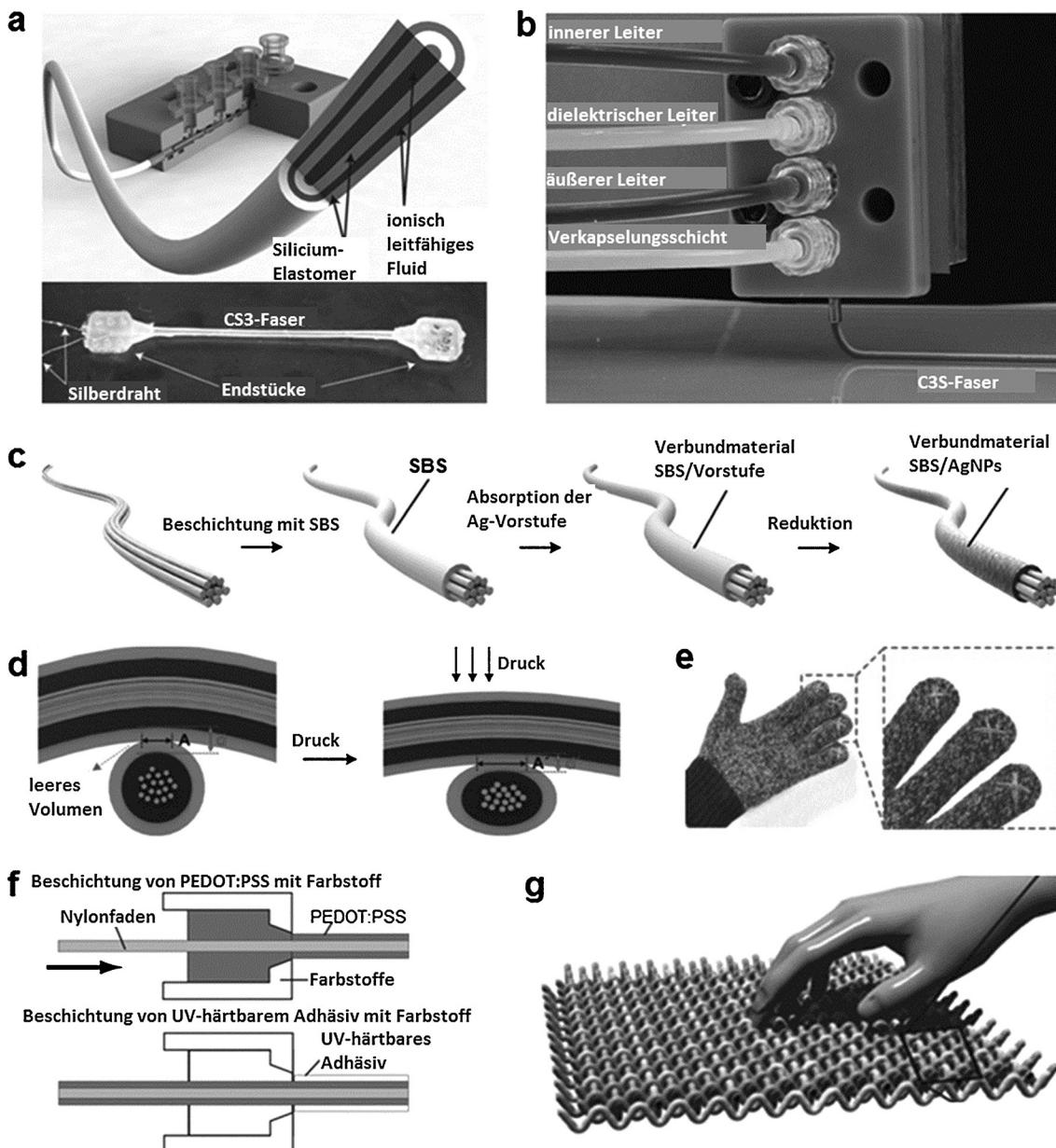


Abbildung 12. Kapazitive Textilsensoren. a,b) Schematische Darstellung und Photographie des kapazitiven Fasersensors mit Multikern-Schale-Struktur. c,d) Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses und des Sensormechanismus eines kapazitiven Fasersensors aus einem Kevlar-Faserkern, einer leitfähigen Schicht aus Styrol-Butadien-Styrol/Ag-Nanopartikel-Verbund und einer dielektrischen Schicht aus Polydimethylsiloxan. e) Photographien eines smarten Baumwollhandschuhs mit eingewobenen Druckfasersensoren. f) Herstellung von kapazitiven Fasersensoren mit Multikern-Schale-Struktur. g) Schematische Darstellung eines kapazitiven Textilsensors aus Multikern-Schale-Fasern. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [199, 202, 205], Copyright 2015 Wiley-VCH; 2012 Elsevier; 2014 Elsevier.

Polymerverbundmaterialien mit leitfähigen oder temperaturempfindlichen Additiven erwiesen sich als hoch biegsam und zeigten große Widerstandsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Viele Arten von Additiven wie CNTs, Ruße, Kohlenstofffasern und metallische Partikel konnten durch Nassspinnen, Schmelzspinnen und Beschichtungsmethoden in Polymerfasern eingearbeitet werden.^[209–212] Die Widerstandsänderung wird durch die Ausdehnung/Kontraktion der Polymermatrix mit steigender/sinkender Temperatur und die damit verbundene Formänderung des leitfähigen Fasernetzwerks verursacht. Durch verschiedene Optimierungen, z.B. durch die Herstellung gemischter Matrizen aus

Polyethylen und Polyethylenoxid mit Ni-Partikeln als Additiven, konnte die Reproduzierbarkeit der Messungen verbessert werden.^[213] Die relativ neuen Fasern auf der Basis von Kohlenstoffnanomaterialien sind sehr vielversprechend für die Verwendung in temperaturempfindlichen Textilsensoren. Eine gedrehte doppelhelikale CNT-Faser mit hoher Streckfähigkeit von 200 % zeigte eine lineare Widerstands-Temperatur-Abhängigkeit im Temperaturbereich von 40 bis 120 °C.^[179]

Autonome tragbare Temperatursensoren wurden auf der Basis thermoelektrischer Materialien wie anorganischen und leitfähigen Polymeren hergestellt.^[29, 214, 215] Ein gewebebasier-

ter thermoelektrischer Sensor wurde durch Einbau von Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 mittels Druckverfahren erhalten.^[29] Der Sensor war dünn und biegsam und konnte mit hoher Stabilität zur Messung der Körpertemperatur eingesetzt werden. Allerdings sind die auf anorganischen Fasern basierenden Textilsensoren relativ starr und wenig streckfähig. Vor kurzem wurde berichtet, dass reduzierter Graphenoxidschaum ebenfalls temperaturempfindlich ist, basierend auf den thermoelektrischen Effekten in Graphen.^[216] Die leitfähigen Graphenoxidschäume konnten heiß/kalt detektieren und die Abmessungen der geheizten/gekühlten Flächen messen. Sie sind leichtgewichtig und streckfähig und könnten deshalb in kommerzielle Kleidung und Stoffe eingearbeitet werden.

5.2.3. Sensoren für chemische Substanzen

Die schnelle und genaue Detektion von chemischen Gasen ist von praktischer Bedeutung am Arbeitsplatz oder als Sicherheitsmaßnahme. Die gegenwärtig verfügbaren chemischen Sensoren bestehen zumeist aus Halbleitermetalloxiden, leitfähigen Polymeren und Kohlenstoffmaterialien.^[217–219] Für die Verwendung in tragbaren Textilien wurden faserförmige chemische Sensoren für den Nachweis giftiger Dämpfe wie Stickoxide und Ammoniak entwickelt. Die Fasern bestanden z.B. aus porösen Kohlenstofffasern mit TiO_2 - und CNT-Additiven,^[220] harzbasierten Kohlenstofffasern,^[221] Polyanilin-beschichteten optischen Fasern^[222] und CNT-beschichteten Poly(ethylenimin)/Baumwoll-Fasern.^[223] Die Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Der faserförmige Sensor war biegsam und konnte in ein kommerzielles Textil eingeflochten werden. Um textilförmige Sensoren herzustellen, muss allerdings zuerst die Produktion von Fasersensoren im großen Maßstab realisiert werden.

Die einfachere Methode, um chemische Gewebesensoren in großem Maßstab herzustellen, ist die Abscheidung des

Sensormaterials auf dem Gewebe. Verschiedene leitfähige Polymere wie Polyanilin oder Polypyrrol wurden auf der Oberfläche von Poly(ethylenterephthalat)- oder Nylon-Textilien abgeschieden, um chemische Sensoren herzustellen.^[224] Allerdings haben chemische Sensoren rein aus leitfähigen Polymeren relativ langsame Ansprechzeiten (ungefähr 20 Minuten) und erleiden einen irreversiblen Leitfähigkeitschwund. Zwei Methoden wurden vorgeschlagen, um die Eigenschaften textilartiger chemischer Sensoren zu verbessern: Dotierung^[225–227] und die Herstellung elektrogesponnener Nanofasern.^[116,117,227–230] Nach der Modifizierung besaßen die eindimensionalen Nanofasern deutlich mehr aktive Zentren für die Adsorption chemischer Gase, was zu einer stärkeren Änderung der Lochladungsträger einhergehend mit einer besseren Empfindlichkeit führte. Diese Sensoren erreichten eine untere Nachweigrenze von 1–5 ppm bei einer schnellen Ansprechzeit von unter 1 s und einer relativ langsamen Rückstellzeit von 30 s. Die Sensoren konnten mehrfach verwendet werden und reagierten empfindlicher auf Chemikalien als die entsprechenden Filmsensoren.

Stabilität und Selektivität sind kritische Faktoren für den Betrieb chemischer Sensoren. Derzeitige Sensoren auf der Basis leitfähiger Polymere neigen leider dazu, durch Verlust der Dotierstoffe und Abbau der leitfähigen Komponenten nach einer gewissen Zeit dramatisch einzubrechen. Ein weiterer Aspekt ist, dass ein idealer chemischer Sensor selektiv für eine spezifische Chemikalie sein sollte. Die derzeitigen chemischen Sensoren sprechen hingegen auf viele Chemikalien an, es kommt daher oft zu starken Interferenzen.

5.2.4. Feuchtigkeitssensoren

Messungen der Luftfeuchtigkeit sind wichtig für die industrielle Prozesskontrolle und den sicheren Betrieb von Hightechgeräten.^[231] Faserförmige Feuchtigkeitssensoren

Tabelle 1: Zusammenfassung faserförmiger und textilartiger chemischer Sensoren.

Typ	Material ^[a]	Detektiertes Gas	Nachweiggrenze	Lit.
Keramik	TiO ₂ /poröse Kohlenstofffasern	NO	5 ppm	[220]
	V ₂ O ₅	NH ₃	0.85 ppm	[257]
CNT	SWCNT/Baumwolle/PEI	NH ₃	n.a.	[223]
	F-SWCNT/(PVC, Cumol-PSMA, PSE und PVP) ^[a]	Körpergerüche	50 ppm	[258]
	CNT/Nylon-6	verschiedene polare und unpolare Gase	n.a.	[259]
	CNT/SnO ₂	CO	47 ppm	[260]
Polymer	Polypyrrol/PET; Polyanilin/PET	DMMP, ^[a] NH ₃ , NO ₂	21 ppm	[224]
	Polyanilin/optische Faser	NH ₃	50 ppm	[222]
	Poly(vinylbutyral)	Aceton	50 ppm	[261]
	Polypyrrol/PET	NH ₃ , HCl	n.a.	[225]
	Poly(diphenylamin)/PMMA	NH ₃	1 ppm	[262]
	PEDOT/Poly(vinylalkohol)	NH ₃	5 ppm	[228]
	Polyanilin/Poly(ϵ -caprolacton)	NH ₃ , NO ₂	2.5 ppm	[229]
	Polypyrrol/PVS-Natriumsalz	Ethanol, Ozon	0.01 ppm	[227]
	PMMA/Polyanilin	(C ₂ H ₅) ₃ N	20 ppm	[230]
	Poly(vinylalkohol)/Polyanilin	Amine	100 ppm	[263]
	Polyanilin/Nylon-6	NH ₃ , CO, C ₃ H ₈	1000 ppm	[226]

[a] PEI: Poly(ethylenimin); PET: Poly(ethylenterephthalat); F-SWCNT: funktionalisierte einwandige Kohlenstoffnanoröhre; PVC: Poly(vinylchlorid); Cumol-PSMA: Cumol-terminiertes Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid), PSE: gemischter Isobutyl-/Methylester von Poly(styrol-co-maleinsäure); PVP: Poly(vinylpyrrolidon); PMMA: Poly(methylmethacrylat); PVS: Poly(vinylsulfonsäure-Natriumsalz); DMMP: Dimethylmethylphosphonat.

sind zumeist aus CNTs aufgebaut. Bei dieser Art von Sensoren erhöht sich der elektrische Widerstand mit der Feuchtigkeit, indem das reversible hygroskopische Anschwellen der Substratfaser den Elektronentransport zwischen den CNTs behindert. Die Fasern wurden durch einfache Tauchbeschichtung von Fasersubstraten mit CNTs hergestellt, oder durch Dispergieren von CNTs in Polymeren und anschließendes Schmelzspinnen zu Verbundfasern.^[232–234] Textilbasierte Feuchtigkeitssensoren konnten auch durch Beschichtung von kommerziellen Stoffen mit Polymeren durch Tauchbeschichtung^[224,235] oder direkt durch Elektrospinnen^[229,236–240] hergestellt werden. Zur Verbesserung der Eigenschaften wurde eine Vielzahl von Additiven eindotiert. Beispiele sind LiCl,^[241] und KCl-dotierte TiO₂-Vliesstoffe,^[242] und LiCl-, KCl- und Na⁺-dotierte ZnO-Vliesstoffe.^[243–245] Die ionischen Additive dienen als Leitfähigkeitsträger in den keramischen Nanofasern. Gute Feuchtigkeitssensoren sollten eine hohe Messpräzision und kurze Ansprechzeiten haben. Es gibt noch viel Spielraum für die Entwicklung ultrapräziser, hochleistungsfähiger Feuchtigkeitssensoren.

5.2.5. Autonome Sensoren

Die verschiedenartigen Sensoren erfordern im Allgemeinen für die Messung eine Stromquelle, was bedeutet, dass eine externe Stromzufuhr in das Sensorsystem integriert werden muss.^[164,165] Dadurch erhöhen sich der technische Produktionsaufwand und die Kosten des Sensorelements, zudem wirkt es sich auf den Tragekomfort aus (Biegsamkeit, Gewicht). Aus diesen Gründen gibt es einen Bedarf an autonom betriebenen Textilsensoren, die sich selbst mit Strom versorgen. Eine Art von autonom betriebenen Sensoren sind Zugspannungssensoren basierend auf piezoelektrischen Materialien. Ein piezoelektrisches Material kann bei Einwirkung einer äußeren Kraft eine Spannung oder einen Strom erzeugen, indem sich die Abstände zwischen den Dipolen ändern.^[165] Verschiedene anorganische piezoelektrische Materialien wie ZnO, CdS, BaTiO₃, PbTiO₃ und PbZrTiO₃ sowie Polymere wie PVDF wurden zur Herstellung von autonom betriebenen Sensoren mit Ansprechverhalten auf mechanische Stimuli genutzt.^[79,246,247]

Faserförmige Sensoren dieser Art wurden aus piezoelektrischen ZnO-Nanodrähten herstellt und als Druck- und Biegesensoren verwendet.^[40] Das Material war jedoch relativ steif und wenig biegsfähig (< 5%). Um besser streckfähige Sensoren zu erhalten, wurden piezoelektrische anorganische Materialien mit elastischen Substraten und Polymeradditiven verbunden.^[247,248] Zum Beispiel wurde eine BaTiO₃-Nanodraht/Poly(vinylchlorid)-Verbundfaser durch einen Nassspinnprozess hergestellt. Die Poly(vinylalkohol)-Matrix verlieh der Verbundfaser hohe Biegsichtigkeit.^[247] Die BaTiO₃-Nanodrähte waren in der Poly(vinylchlorid)-Matrix hoch ausgerichtet, und der Sensor konnte Fingerbewegungen detektieren. PVDF und PVDF-Copolymere gehören zu den am besten erforschten piezoelektrischen Polymeren aufgrund ihrer hohen Flexibilität und guten Verarbeitbarkeit im Vergleich zu piezoelektrischen anorganischen Materialien. PVDF konnte durch Elektrospinnen leicht zu Vliesstoffen verarbeitet werden; die PVDF-Nanofasern waren zugleich

polarisiert und hoch ausgerichtet.^[249–251] Die Vliesstoffe konnten daher ohne zusätzliche Hochspannungspolarisation direkt als Zugspannungssensoren eingesetzt werden und zeigten sehr hohe Sensorleistungen.^[252] Sie sind zudem leichtgewichtig, luftdurchlässig und hoch flexibel und können daher als Sensorgewebe breite Verwendung finden.

Autonome faserförmige Zugspannungs- und Drucksensoren konnten auch basierend auf anderen Sensormechanismen hergestellt werden.^[253–256] So wurde z.B. ein elektrostatischer Fasersensor bestehend aus zwei doppelhelikal eingedrehten Baumwollfasern entwickelt, von denen die eine mit CNTs und die andere mit CNTs und Polytetrafluorethylen beschichtet war.^[254] Die doppelhelikalen Baumwollfasern wurden weiterhin um ein streckfähiges polymeres Fasersubstrat gewunden. Das faserförmige Sensorelement erzeugt elektrische Signale, wenn beim Strecken des Substrats sich die beiden doppelhelikalen Fasern annähern. Diese Art von streckfähigen Fasersensoren könnte leicht in kommerzielle Textilien eingewoben werden, um Körperbewegungen mit hoher Stabilität und Dauerhaftigkeit aufzuzeichnen. Weitere Arten von autonomen Faser- und Gewebesensoren wurden basierend auf dem triboelektrischen Mechanismus erforscht.^[255,256]

Festzuhalten ist, dass chromatische, verformbare und andere Funktionalitäten zwar breit erforscht werden und multifunktionelle Textilien eine vielversprechende Richtung darstellen, es aber bislang nur wenige Berichte über die Integration dieser Funktionalitäten in smarte elektronische Textilien gibt, die Elektrizität erzeugen, speichern und nutzen können.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben in diesem Aufsatz vier Arten von smarten elektronischen Textilien basierend auf unterschiedlichen Funktionalitäten – Elektrizitätserzeugung, Elektrizitätsspeicherung, Elektrizitätsnutzung und integrierte Funktionseinheiten – vorgestellt. Diese Funktionseinheiten bestehen im Allgemeinen aus einem aktiven Material zwischen zwei Elektroden und eventuell einem Elektrolyten. Die Forschung der letzten Jahre hat sich hauptsächlich auf die Optimierung von Materialien und Strukturen konzentriert.

Der erste wichtige Aspekt ist die Herstellung von hochleistungsfähigen Faser- und Textilelektroden. Metallbasierte Fasern und Textilien zeigen hohe elektrische Leitfähigkeiten, sind aber wenig flexibel und nicht streckfähig. Polymerbasierte leitfähige Elektroden haben geringere elektrische Leitfähigkeiten, sind dafür aber flexibler und streckfähig. Bei Fasern und Textilien auf der Basis von Kohlenstoffnanomaterialien sind diese Eigenschaften zu einem gewissen Grad ausbalanciert, allerdings sind noch viele Anstrengungen nötig, um Herstellung und Strukturen zu optimieren.

Der zweite wichtige Punkt betrifft die Beschichtung von Elektroden mit den aktiven Materialien. Eine Vielzahl von Methoden, z.B. physikalische Abscheidung, elektrochemische Beschichtung und Tauchbeschichtung, wurden verwendet, um die Struktur und Morphologie der aktiven Schichten zu steuern und die elektronischen Eigenschaften zu verbessern.

sern. Allerdings verbleibt die Herstellung von kontinuierlichen und stabilen Grenzflächen eine Herausforderung aufgrund der rauen und im Vergleich zu den planaren Substraten gekrümmten Oberfläche.

Der dritte wichtige Punkt betrifft die Tatsache, dass elektronische Funktionseinheiten oft den Einsatz von Elektrolyten erfordern. Für elektronische Textilien sind Gel- und Festkörperelektrolyte gegenüber flüssigen Elektrolyten bevorzugt, allerdings besteht ein Bedarf an besseren Eigenschaften.

Trotz aller Fortschritte im Bereich der elektronischen Textilien sind wir von massentauglichen Anwendungen noch ein ganzes Stück entfernt. Von herkömmlichen Textilien sind wir gewohnt, dass sie flexibel, verformbar, atmungsaktiv, komfortabel, sicher und dekorativ sind. Die textilförmigen elektronischen Bauelemente, die derzeit in großem Maßstab produziert werden können, müssen jedoch versiegelt werden, was mit den obigen Eigenschaften nicht kompatibel ist. Man muss daher so vorgehen, dass elektronische Baueinheiten auf der Faserebene produziert werden und die elektronischen Fasern dann in smarte Textilien eingewoben werden. In diesem Fall sind die elektronischen Fasern voneinander unabhängig und können seriell oder parallel verbunden werden. Die Verarbeitung elektronischer Fasern mittels etablierter Textiltechnologien ist schwierig. Große Forschungsanstrengungen sind nötig, um allgemeine und effektive Webverfahren zu entwickeln, die mit diesen funktionellen Fasern kompatibel sind.

Die Kombination von Elektrizitätserzeugung, -speicherung und -nutzung sowie die Einführung weiterer Funktionalitäten bieten vielversprechende Perspektiven für smarte Textilien. Obwohl die Kombination von Elektrizitätserzeugung und -speicherung ausführlich untersucht wurde, ist die mangelnde Passform zwischen den Bauelementen für die photoelektrische Umwandlung und die elektrochemische Speicherung ein entscheidendes Hindernis für die Entwicklung hochleistungsfähiger Elemente. Durch die niedrige Energiedichte von Superkondensatoren kann z.B. ein Superkondensatorelement durch ein Solarzellelement schnell, d.h. innerhalb von Sekunden geladen werden. In diesem Kontext könnte die Verwendung einer Lithiumionenbatterie einen allgemeinen und effizienten Ansatz zur Lösung des obigen Problems bieten und sollte in Zukunft sorgfältig untersucht werden. Obwohl die Einführung anderer Funktionalitäten, wie z.B. Sensoren, in elektronische Textilien erst seit kurzem erforscht wird, lassen vor allem die autonom betriebenen Sensoren ein großes Anwendungspotenzial für tragbare Textilien und verwandte Gebiete erkennen.

Aus praktischer Sicht gilt es noch einige kritische Herausforderungen zu lösen. Erstens ist es schwierig, hoch effiziente faser- und textilförmige elektronische Bauelemente in größerem Maßstab herzustellen, da die Leistungsdaten deutlich abnehmen, wenn man von Zentimeterlängen in den Meterbereich übergeht. Das Problem hängt mit der relativ niedrigen elektrischen Leitfähigkeit der breit erforschten Faserelektroden auf der Basis von Kohlenstoffnanomaterialien zusammen. Zweitens ist es technisch herausfordernd, die Faserelektroden nach dem Einweben in Textilien zu verschalten. Drittens tritt die Frage auf, ob das elektronische

Textil versiegelt werden soll oder nicht. Ohne Versiegelung sind die Fasern wenig stabil und können rasch versagen, mit Versiegelung werden wichtige textiltypische Eigenschaften beeinträchtigt. Viertens stellt das Waschen elektronischer Textilien ein praktisches Problem dar, da Kontakt mit Wasser elektronische Komponenten lahmlegen kann. In diesem Zusammenhang empfehlen wir die Abscheidung einer dünnen Schutzschicht auf der Oberfläche der elektronischen Fasern. Eine andere Möglichkeit wären superhydrophobe Beschichtungen, die ein Waschen überflüssig machen.

Zusammengefasst ist noch viel Forschung nötig, um die Strukturen smarter elektronischer Textilien zu optimieren und ihre Eigenschaften zu verbessern. In Anbetracht des gigantischen Anwendungspotenzials sehen wir uns jedoch am Anfang einer technischen Revolution, die unser zukünftiges Leben verändern kann.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch das NSFC (21225417, 51403038), MOST (2011CB932503), STCSM (15XD1500400), die China Postdoctoral Science Foundation (2047M560290, 2015T80391), das Changjiang Chair Professor Program, das Program for Outstanding Young Scholars des Organization Department des CPC Central Committee und das State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials unterstützt.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6140–6169
Angew. Chem. **2016**, *128*, 6248–6277

- [1] R. Kates, W. Clark, R. Corell, J. Hall, C. Jaeger, I. Lowe, J. McCarthy, H. Schellnhuber, B. Bolin, N. Dickson, S. Faucheu, G. Gallopin, A. Grubler, B. Huntley, J. Jager, N. Jodha, R. Kasperson, A. Mabogunje, P. Matson, H. Mooney, B. Moore, T. O’Riordan, U. Svedin, *Science* **2001**, *292*, 641–642.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52–67.
- [3] B. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4688–4698.
- [4] R. Service, *Science* **2003**, *301*, 909–911.
- [5] X. Fan, F. Wang, Z. Chu, L. Chen, C. Zhang, D. Zou, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 073501.
- [6] X. Fan, Z. Z. Chu, F. Z. Wang, C. Zhang, L. Chen, Y. W. Tang, D. C. Zou, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 592–595.
- [7] T. Chen, L. Qiu, H. G. Kia, Z. Yang, H. Peng, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4623–4628.
- [8] S. Hou, Z. Lv, H. Wu, X. Cai, Z. Chu, Yiliguma, D. Zou, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6549–6552.
- [9] Z. Yang, H. Sun, T. Chen, L. Qiu, Y. Luo, H. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7545–7548; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7693–7696.
- [10] T. Chen, L. Qiu, Z. Cai, F. Gong, Z. Yang, Z. Wang, H. Peng, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2568–2572.
- [11] H. Sun, X. You, J. Deng, X. Chen, Z. Yang, J. Ren, H. Peng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2868–2873.
- [12] H. Li, Z. Yang, L. Qiu, X. Fang, H. Sun, P. Chen, S. Pan, H. Peng, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3841–3846.
- [13] B. O’Connor, K. P. Pipe, M. Shtein, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 193306.
- [14] Z. Zhang, Z. Yang, Z. Wu, G. Guan, S. Pan, Y. Zhang, H. Li, J. Deng, B. Sun, H. Peng, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301750.

- [15] M. R. Lee, R. D. Eckert, K. Forberich, G. Dennler, C. J. Brabec, R. A. Gaudiana, *Science* **2009**, *324*, 232–235.
- [16] L. Qiu, J. Deng, X. Lu, Z. Yang, H. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10425–10428; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10593–10596.
- [17] Z. Yang, J. Deng, X. Sun, H. Li, H. Peng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2643–2647.
- [18] H. Li, J. Guo, H. Sun, X. Fang, D. Wang, H. Peng, *ChemNanoMater* **2015**, *1*, 399–402.
- [19] Z. Zhang, Z. Yang, J. Deng, Y. Zhang, G. Guan, H. Peng, *Small* **2015**, *11*, 675–680.
- [20] A. Bedeloglu, A. Demir, Y. Bozkurt, N. S. Sariciftci, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 2043–2048.
- [21] S. Lee, Y. Lee, J. Park, D. Choi, *Nano Energy* **2014**, *9*, 88–93.
- [22] I. A. Sahito, K. C. Sun, A. A. Arbab, M. B. Qadir, S. H. Jeong, *Electrochim. Acta* **2015**, *173*, 164–171.
- [23] Z. Zhang, X. Li, G. Guan, S. Pan, Z. Zhu, D. Ren, H. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11571–11574; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11755–11758.
- [24] Y. Chae, J. T. Park, J. K. Koh, J. H. Kim, E. Kim, *Mater. Sci. Eng. B* **2013**, *178*, 1117–1123.
- [25] M. J. Yun, S. I. Cha, S. H. Seo, H. S. Kim, D. Y. Lee, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 11022.
- [26] S. Pan, Z. Yang, P. Chen, J. Deng, H. Li, H. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6110–6114; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6224–6228.
- [27] R. A. Doyle, V. V. Gridin, *Europhys. Lett.* **1992**, *19*, 423–428.
- [28] V. Leonov, R. J. M. Vullers, *J. Renewable Sustainable Energy* **2009**, *1*, 062701.
- [29] S. J. Kim, J. H. We, B. J. Cho, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1959–1965.
- [30] G. Snyder, E. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105–114.
- [31] J. E. Ni, E. D. Case, K. N. Khabir, R. C. Stewart, C.-I. Wu, T. P. Hogan, E. J. Timm, S. N. Girard, M. G. Kanatzidis, *Mater. Sci. Eng. B* **2010**, *170*, 58–66.
- [32] C. A. Hewitt, A. B. Kaiser, S. Roth, M. Craps, R. Czerw, D. L. Carroll, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1307–1310.
- [33] S. L. Kim, K. Choi, A. Tazebay, C. Yu, *ACS Nano* **2014**, *8*, 2377–2386.
- [34] L. Vladimir, *IEEE Sens. J.* **2013**, *13*, 2284–2291.
- [35] D. Zabek, J. Taylor, E. L. Boulbar, C. R. Bowen, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401891.
- [36] J. H. Lee, K. Y. Lee, M. K. Gupta, T. Y. Kim, D. Y. Lee, J. Oh, C. Ryu, W. J. Yoo, C. Y. Kang, S. J. Yoon, J. B. Yoo, S. W. Kim, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 765–769.
- [37] E. F. Crawley, J. De Luis, *AIAA J.* **1987**, *25*, 1373–1385.
- [38] S.-E. Park, T. R. Shroud, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 1804–1811.
- [39] Z. L. Wang, J. Song, *Science* **2006**, *312*, 242–246.
- [40] Y. Qin, X. Wang, Z. L. Wang, *Nature* **2008**, *451*, 809–813.
- [41] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 031101.
- [42] Y. Qiu, H. Zhang, L. Hu, D. Yang, L. Wang, B. Wang, J. Ji, G. Liu, X. Liu, J. Lin, F. Li, S. Han, *Nanoscale* **2012**, *4*, 6568–6573.
- [43] Q. Sun, W. Seung, B. J. Kim, S. Seo, S. W. Kim, J. H. Cho, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3411–3417.
- [44] L. Gu, N. Cui, L. Cheng, Q. Xu, S. Bai, M. Yuan, W. Wu, J. Liu, Y. Zhao, F. Ma, Y. Qin, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 91–94.
- [45] M. Lee, C. Y. Chen, S. Wang, S. N. Cha, Y. J. Park, J. M. Kim, L. J. Chou, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1759–1764.
- [46] R. Yang, Y. Qin, L. Dai, Z. L. Wang, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 34–39.
- [47] E. Nilsson, A. Lund, C. Jonasson, C. Johansson, B. Hagström, *Sens. Actuators A* **2013**, *201*, 477–486.
- [48] X. Li, Z. Lin, G. Cheng, X. Wen, Y. Liu, S. Niu, Z. Wang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10674–10681.
- [49] S. Bai, L. Zhang, Q. Xu, Y. Zheng, Y. Qin, Z. L. Wang, *Nano Energy* **2013**, *2*, 749–753.
- [50] N. Soin, T. H. Shah, S. C. Anand, J. Geng, W. Pornwannachai, P. Mandal, D. Reid, S. Sharma, R. L. Hadimani, D. V. Bayramol, E. Siores, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1670–1679.
- [51] A. Khan, M. A. Abbasi, M. Hussain, Z. H. Ibupoto, J. Wissting, O. Nur, M. Willander, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 193506.
- [52] A. Khan, M. Hussain, O. Nur, M. Willander, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *612*, 62–67.
- [53] K. H. Kim, K. Y. Lee, J. S. Seo, B. Kumar, S. W. Kim, *Small* **2011**, *7*, 2577–2580.
- [54] M. G. Kim, J. Cho, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1497–1514.
- [55] J. Liu, X. W. Liu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4097–4111.
- [56] H. Lin, L. Li, J. Ren, Z. Cai, L. Qiu, Z. Yang, H. Peng, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1353.
- [57] M. Armand, J. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [58] J. Ren, Y. Zhang, W. Bai, X. Chen, Z. Zhang, X. Fang, W. Weng, Y. Wang, H. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7864–7869; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7998–8003.
- [59] J. Kim, A. Manthiram, *Nature* **1997**, *390*, 265–267.
- [60] K. Nam, D. Kim, P. Yoo, C. Chiang, N. Meethong, P. Hammond, Y. Chiang, A. Belcher, *Science* **2006**, *312*, 885–888.
- [61] X. Fang, H. Peng, *Small* **2015**, *11*, 1488–1511.
- [62] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2682–2699.
- [63] Y. H. Kwon, S. W. Woo, H. R. Jung, H. K. Yu, K. Kim, B. H. Oh, S. Ahn, S. Y. Lee, S. W. Song, J. Cho, H. C. Shin, J. Y. Kim, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5192–5197.
- [64] H. Lin, W. Weng, J. Ren, L. Qiu, Z. Zhang, P. Chen, X. Chen, J. Deng, Y. Wang, H. Peng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1217–1222.
- [65] C.-F. Sun, H. Zhu, E. B. Baker III, M. Okada, J. Wan, A. Ghemes, Y. Inoue, L. Hu, Y. Wang, *Nano Energy* **2013**, *2*, 987–994.
- [66] W. Weng, Q. Sun, Y. Zhang, H. Lin, J. Ren, X. Lu, M. Wang, H. Peng, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3432–3438.
- [67] Y. Zhang, W. Bai, J. Ren, W. Weng, H. Lin, Z. Zhang, H. Peng, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11054–11059.
- [68] Y. Zhang, W. Bai, X. Cheng, J. Ren, W. Weng, P. Chen, X. Fang, Z. Zhang, H. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14564–14568; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14792–14796.
- [69] Y. H. Lee, J. S. Kim, J. Noh, I. Lee, H. J. Kim, S. Choi, J. Seo, S. Jeon, T. S. Kim, J. Y. Lee, J. W. Choi, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5753–5761.
- [70] B. Liu, J. Zhang, X. Wang, G. Chen, D. Chen, C. Zhou, G. Shen, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3005–3011.
- [71] L. Gao, F. Qu, X. Wu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7367–7372.
- [72] M.-S. Balogun, M. Yu, Y. Huang, C. Li, P. Fang, Y. Liu, X. Lu, Y. Tong, *Nano Energy* **2015**, *11*, 348–355.
- [73] W. Li, X. Wang, B. Liu, S. Luo, Z. Liu, X. Hou, Q. Xiang, D. Chen, G. Shen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8650–8656.
- [74] L. Shen, B. Ding, P. Nie, G. Cao, X. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1484–1489.
- [75] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **2006**, *157*, 11–27.
- [76] R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2483–2498.
- [77] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- [78] G. A. Snook, P. Kao, A. S. Best, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1–12.
- [79] Y. Fu, X. Cai, H. Wu, Z. Lv, S. Hou, M. Peng, X. Yu, D. Zou, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5713–5718.
- [80] N. Liu, W. Ma, J. Tao, X. Zhang, J. Su, L. Li, C. Yang, Y. Gao, D. Golberg, Y. Bando, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4925–4931.
- [81] K. Jost, D. Stenger, C. R. Perez, J. K. McDonough, K. Lian, Y. Gogotsi, G. Dion, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2698–2705.
- [82] D. Harrison, F. Qiu, J. Fyson, Y. Xu, P. Evans, D. Southee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 12215–12219.
- [83] J. Ren, W. Bai, G. Guan, Y. Zhang, H. Peng, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5965–5970.

- [84] Z. Cai, L. Li, J. Ren, L. Qiu, H. Lin, H. Peng, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 258–261.
- [85] S. Aboutalebi, R. Jalili, D. Esrafilzadeh, M. Salari, Z. Gholamvand, S. Yamini, K. Konstantinov, R. Shepherd, J. Chen, S. Moulton, *ACS Nano* **2014**, *8*, 2456–2466.
- [86] B. Liu, B. Liu, X. Wang, D. Chen, Z. Fan, G. Shen, *Nano Energy* **2014**, *10*, 99–107.
- [87] L. Kou, T. Huang, B. Zheng, Y. Han, X. Zhao, K. Gopalsamy, H. Sun, C. Gao, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3754.
- [88] Q. Meng, K. Wang, W. Guo, J. Fang, Z. Wei, X. She, *Small* **2014**, *10*, 3187–3193.
- [89] X. Chen, L. Qiu, J. Ren, G. Guan, H. Lin, Z. Zhang, P. Chen, Y. Wang, H. Peng, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6436–6441.
- [90] X. Chen, H. Lin, J. Deng, Y. Zhang, X. Sun, P. Chen, X. Fang, Z. Zhang, G. Guan, H. Peng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 8126–8132.
- [91] X. Wang, B. Liu, R. Liu, Q. Wang, X. Hou, D. Chen, R. Wang, G. Shen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1849–1853; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1880–1884.
- [92] Z. Zhang, J. Deng, X. Li, Z. Yang, S. He, X. Chen, G. Guan, J. Ren, H. Peng, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 356–362.
- [93] S. Pan, J. Deng, G. Guan, Y. Zhang, P. Chen, J. Ren, H. Peng, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6286–6290.
- [94] Z. Yang, J. Deng, X. Chen, J. Ren, H. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13453–13457; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13695–13699.
- [95] L. Hu, M. Pasta, F. L. Mantia, L. Cui, S. Jeong, H. D. Deshazer, J. W. Choi, S. M. Han, Y. Cui, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 708–714.
- [96] L. Hu, W. Chen, X. Xie, N. Liu, Y. Yang, H. Wu, Y. Yao, M. Pasta, H. N. Alshareef, Y. Cui, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8904–8913.
- [97] W. Liu, X. Yan, J. Lang, C. Peng, Q. Xue, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17245–17253.
- [98] C. Shi, Q. Zhao, H. Li, Z.-M. Liao, D. Yu, *Nano Energy* **2014**, *6*, 82–91.
- [99] C. Zhou, J. Liu, *Nanotechnology* **2014**, *25*, 035402.
- [100] C. Meng, C. Liu, L. Chen, C. Hu, S. Fan, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4025–4031.
- [101] L. Du, P. Yang, X. Yu, P. Liu, J. Song, W. Mai, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17561–17567.
- [102] S. Pan, H. Lin, J. Deng, P. Chen, X. Chen, Z. Yang, H. Peng, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401438.
- [103] J. Jensen, M. Hösel, A. L. Dyer, F. C. Krebs, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2073–2090.
- [104] P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268–320.
- [105] W. M. Kline, R. G. Lorenzini, G. A. Sotzing, *Color. Technol.* **2014**, *130*, 73–80.
- [106] K. Wang, H. Wu, Y. Meng, Y. Zhang, Z. Wei, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8384–8389.
- [107] E. O. Polat, O. Balci, C. Kocabas, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6484.
- [108] J. Jensen, F. C. Krebs, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7231–7234.
- [109] X. Chen, H. Lin, P. Chen, G. Guan, J. Deng, H. Peng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4444–4449.
- [110] C. Yan, W. Kang, J. Wang, M. Cui, X. Wang, C. Y. Foo, K. J. Chee, P. S. Lee, *ACS Nano* **2014**, *8*, 316–322.
- [111] V. K. Thakur, G. Ding, J. Ma, P. S. Lee, X. Lu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4071–4096.
- [112] H. Peng, X. Sun, F. Cai, X. Chen, Y. Zhu, G. Liao, D. Chen, Q. Li, Y. Lu, Y. Zhu, Q. Jia, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 738–741.
- [113] H. Guo, J. Zhang, D. Porter, H. Peng, D. W. P. M. Lowik, Y. Wang, Z. Zhang, X. Chen, Z. Shao, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4189–4195.
- [114] K. Li, Q. Zhang, H. Wang, Y. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 13043–13050.
- [115] A. Laforgue, G. Rouget, S. Dubost, M. F. Champagne, L. Roitaille, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3163–3168.
- [116] Y. Ding, M. A. Invernale, G. A. Sotzing, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1588–1593.
- [117] M. A. Invernale, Y. Ding, G. A. Sotzing, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 296–300.
- [118] A. Laforgue, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8233–8235.
- [119] M. A. Invernale, Y. Ding, G. A. Sotzing, *Color. Technol.* **2011**, *127*, 167–172.
- [120] S. M. Donovan, S. D. Hartford, M. L. Kvernmo, A. A. Owings, B. W. Wilkins, U. S. Patent, No. 8,650,764, **2014**.
- [121] J. A. Kerszulis, K. E. Johnson, M. Kuepfert, D. Khoshabo, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3211–3218.
- [122] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402–428; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416–443.
- [123] Z. Yu, Q. Zhang, L. Li, Q. Chen, X. Niu, J. Liu, Q. Pei, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 664–668.
- [124] Z. Yu, X. Niu, Z. Liu, Q. Pei, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3989–3994.
- [125] S. Kim, H.-J. Kwon, S. Lee, H. Shim, Y. Chun, W. Choi, J. Kwack, D. Han, M. Song, S. Kim, S. Mohammadi, I. Kee, S. Y. Lee, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3511–3516.
- [126] T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, T. Someya, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 494–499.
- [127] T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, J.-H. Ahn, T.-W. Lee, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 105–110.
- [128] J. Liang, L. Li, X. Niu, Z. Yu, Q. Pei, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 817–824.
- [129] M. S. White, M. Kaltenbrunner, E. D. Glowacki, K. Gutnichenko, G. Kettler, I. Graz, S. Aazou, C. Ulbricht, D. A. M. Egbe, M. C. Miron, Z. Major, M. C. Scharber, T. Sekitani, T. Someya, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 811–816.
- [130] M. Vosgueritchian, J. B. H. Tok, Z. Bao, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 769–771.
- [131] B. O'Connor, K. H. An, Y. Zhao, K. P. Pipe, M. Shtain, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3897–3900.
- [132] H. Yang, C. R. Lightner, L. Dong, *ACS Nano* **2012**, *6*, 622–628.
- [133] Z. Zhang, K. Guo, Y. Li, X. Li, G. Guan, H. Li, Y. Luo, F. Zhao, Q. Zhang, B. Wei, Q. Pei, H. Peng, *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 233–238.
- [134] T. Dias, R. Monaragala, *Text. Res. J.* **2012**, *82*, 1164–1176.
- [135] B. Hu, D. Li, O. Ala, P. Manandhar, Q. Fan, D. Kasilingam, P. D. Calvert, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 305–311.
- [136] B. Hu, D. Li, P. Manandhar, Q. Fan, D. Kasilingam, P. Calvert, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1598–1605.
- [137] W. Kim, S. Kwon, S.-M. Lee, J. Y. Kim, Y. Han, E. Kim, K. C. Choi, S. Park, B.-C. Park, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 3007–3013.
- [138] K. Cherenack, L. van Peterson, *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 091301.
- [139] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barišić, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* **1999**, *284*, 1340–1344.
- [140] L. Viry, C. Mercader, P. Miquedet, C. Zakri, A. Derre, A. Kuhn, M. Maugey, P. Poulin, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3487–3495.
- [141] Y. Yun, V. Shanov, Y. Tu, M. J. Schulz, S. Yarmolenko, S. Neralla, J. Sankar, S. Subramanian, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 689–693.
- [142] T. Mirfakhrai, J. Oh, M. Kozlov, E. C. W. Fok, M. Zhang, S. Fang, R. H. Baughman, J. D. W. Madden, *Smart Mater. Struct.* **2007**, *16*, S243–S249.
- [143] J. Foroughi, G. M. Spinks, G. G. Wallace, J. Oh, M. E. Kozlov, S. Fang, T. Mirfakhrai, J. D. W. Madden, M. K. Shin, S. J. Kim, R. H. Baughman, *Science* **2011**, *334*, 494–497.
- [144] J. A. Lee, Y. T. Kim, G. M. Spinks, D. Suh, X. Lepró, M. D. Lima, R. H. Baughman, S. J. Kim, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2664–2669.
- [145] W. Guo, C. Liu, F. Zhao, X. Sun, Z. Yang, T. Chen, X. Chen, L. Qiu, X. Hu, H. Peng, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5379–5384.
- [146] P. Chen, Y. Xu, S. He, X. Sun, W. Guo, Z. Zhang, L. Qiu, J. Li, D. Chen, H. Peng, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1042–1047.

- [147] F. Meng, X. Zhang, R. Li, J. Zhao, X. Xuan, X. Wang, J. Zou, Q. Li, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2480–2485.
- [148] J. Yuan, P. Poulin, *Science* **2014**, *343*, 845–846.
- [149] P. Chen, S. He, Y. Xu, X. Sun, H. Peng, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4982–4988.
- [150] M. D. Lima, N. Li, M. J. de Andrade, S. Fang, J. Oh, G. M. Spinks, M. E. Kozlov, C. S. Haines, D. Suh, J. Foroughi, S. J. Kim, Y. Chen, T. Ware, M. K. Shin, L. D. Machado, A. F. Fonseca, J. D. W. Madden, W. E. Voit, D. S. Galvão, R. H. Baughman, *Science* **2012**, *338*, 928–932.
- [151] Y. Shang, X. He, C. Wang, L. Zhu, Q. Peng, E. Shi, S. Wu, Y. Yang, W. Xu, R. Wang, S. Du, A. Cao, Y. Li, *Adv. Eng. Mater.* **2015**, *17*, 14–20.
- [152] Y. Liu, H. Lv, X. Lan, J. Leng, S. Du, *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 2064–2068.
- [153] J. Hu, S. Chen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3346–3355.
- [154] Q. Meng, J. Hu, L. Yeung, *Smart Mater. Struct.* **2007**, *16*, 830–836.
- [155] T. Chen, L. Qiu, Z. Yang, Z. Cai, J. Ren, H. Li, H. Lin, X. Sun, H. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11977–11980; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12143–12146.
- [156] X. Chen, H. Sun, Z. Yang, G. Guan, Z. Zhang, L. Qiu, H. Peng, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1897–1902.
- [157] Z. Zhang, X. Chen, P. Chen, G. Guan, L. Qiu, H. Lin, Z. Yang, W. Bai, Y. Luo, H. Peng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 466–470.
- [158] Z. Yang, J. Deng, H. Sun, J. Ren, S. Pan, H. Peng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7038–7042.
- [159] H. Sun, X. You, J. Deng, X. Chen, Z. Yang, P. Chen, X. Fang, H. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6664–6668; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6782–6786.
- [160] R. Song, H. Jin, X. Li, L. Fei, Y. Zhao, H. Huang, H. L.-W. Chan, Y. Wang, Y. Chai, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14963–14970.
- [161] S. Wang, Z.-H. Lin, S. Niu, L. Lin, Y. Xie, K. C. Pradel, Z. L. Wang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 11263–11271.
- [162] M. Stoppa, A. Chiolerio, *Sensors* **2014**, *14*, 11957–11992.
- [163] S. Ma, Y. Wang, Z. Min, L. Zhong, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 983–990.
- [164] W. Zeng, L. Shu, Q. Li, S. Chen, F. Wang, X. M. Tao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5310–5336.
- [165] M. L. Hammock, A. Chortos, B. C. K. Tee, J. B. H. Tok, Z. Bao, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5997–6038.
- [166] W. P. Eaton, J. H. Smith, *Smart Mater. Struct.* **1997**, *6*, 530–539.
- [167] J. Wu, D. Zhou, C. O. Too, G. G. Wallace, *Synth. Met.* **2005**, *155*, 698–701.
- [168] P. Xue, X. M. Tao, H. Y. Tsang, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 3387–3392.
- [169] P. Xue, J. Wang, X. Tao, *High Perform. Polym.* **2014**, *26*, 364–370.
- [170] M. Z. Seyedin, J. M. Razal, P. C. Innis, G. G. Wallace, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2957–2966.
- [171] S. Lee, S. Shin, S. Lee, J. Seo, J. Lee, S. Son, H. J. Cho, H. Algadi, S. Al-Sayari, D. E. Kim, T. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3114–3121.
- [172] C. Yan, J. Wang, W. Kang, M. Cui, X. Wang, C. Y. Foo, K. J. Chee, P. S. Lee, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2022–2027.
- [173] N. P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Britzman, S. C. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, P. Yang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2137–2184.
- [174] J. Zhou, E. Q. Li, R. P. Li, X. Z. Xu, I. A. Ventura, A. Mousawi, D. H. Anjum, M. N. Hedhili, D. M. Smilgies, G. Lubineau, S. T. Thoroddsen, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2528–2538.
- [175] M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, *339*, 535–539.
- [176] K. Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cunniff, M. Sennett, A. Windle, *Science* **2007**, *318*, 1892–1895.
- [177] W. Lu, M. Zu, J. H. Byun, B. S. Kim, T. W. Chou, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1805–1833.
- [178] Y. Shang, X. He, Y. Li, L. Zhang, Z. Li, C. Ji, E. Shi, P. Li, K. Zhu, Q. Peng, C. Wang, X. Zhang, R. Wang, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, A. Cao, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2896–2900.
- [179] Y. Y. Shang, Y. B. Li, X. D. He, S. Y. Du, L. H. Zhang, E. Z. Shi, S. T. Wu, Z. Li, P. X. Li, J. Q. Wei, K. L. Wang, H. W. Zhu, D. H. Wu, A. Y. Cao, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1446–1453.
- [180] Y. B. Li, Y. Y. Shang, X. D. He, Q. Y. Peng, S. Y. Du, E. Z. Shi, S. T. Wu, Z. Li, P. X. Li, A. Y. Cao, *ACS Nano* **2013**, *7*, 8128–8135.
- [181] J. K. Sun, Y. H. Li, Q. Y. Peng, S. C. Hou, D. C. Zou, Y. Y. Shang, Y. B. Li, P. X. Li, Q. J. Du, Z. H. Wang, Y. Z. Xia, L. H. Xia, X. L. Li, A. Y. Cao, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10225–10232.
- [182] A. Ehrmann, F. Heimlich, A. Brucken, M. Weber, R. Haug, *Text. Res. J.* **2014**, *84*, 2006–2012.
- [183] C. Zyssset, T. Kinkeldei, N. Munzenrieder, L. Petti, G. Salvatore, G. Troster, *Text. Res. J.* **2013**, *83*, 1130–1142.
- [184] T. W. Shyr, J. W. Shie, Y. E. Jhuang, *Sensors* **2011**, *11*, 1693–1705.
- [185] T. Yamashita, S. Takamatsu, K. Miyake, T. Itoh, *Sens. Actuators A* **2013**, *195*, 213–218.
- [186] O. Atalay, W. R. Kennon, *Sensors* **2014**, *14*, 4712–4730.
- [187] T. W. Shyr, J. W. Shie, C. H. Jiang, J. J. Li, *Sensors* **2014**, *14*, 4050–4059.
- [188] E. P. Scilingo, F. Lorussi, A. Mazzoldi, D. De Rossi, *IEEE Sens. J.* **2003**, *3*, 460–467.
- [189] F. Lorussi, W. Rocchia, E. P. Scilingo, A. Tognetti, D. De Rossi, *IEEE Sens. J.* **2004**, *4*, 807–818.
- [190] T. E. Campbell, B. J. Munro, G. G. Wallace, J. R. Steele, *J. Biomech.* **2007**, *40*, 3056–3059.
- [191] Y. Li, X. Y. Cheng, M. Y. Leung, J. Tsang, X. M. Tao, M. C. W. Yuen, *Synth. Met.* **2005**, *155*, 89–94.
- [192] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670–5703; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5770–5805.
- [193] S. Agarwal, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 963–991.
- [194] D. Li, Y. N. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1151–1170.
- [195] B. Sun, Y.-Z. Long, Z.-J. Chen, S.-L. Liu, H.-D. Zhang, J.-C. Zhang, W.-P. Han, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1209–1219.
- [196] N. Liu, G. Fang, J. Wan, H. Zhou, H. Long, X. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18962–18966.
- [197] L. Cai, L. Song, P. Luan, Q. Zhang, N. Zhang, Q. Gao, D. Zhao, X. Zhang, M. Tu, F. Yang, W. Zhou, Q. Fan, J. Luo, W. Zhou, P. M. Ajayan, S. Xie, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3048.
- [198] J. T. Han, S. Choi, J. I. Jang, S. K. Seol, J. S. Woo, H. J. Jeong, S. Y. Jeong, K. J. Baeg, G. W. Lee, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9300.
- [199] S. Takamatsu, T. Kobayashi, N. Shibayama, K. Miyake, T. Itoh, *Sens. Actuators A* **2012**, *184*, 57–63.
- [200] A. Frutiger, J. T. Muth, D. M. Vogt, Y. Menguc, A. Campo, A. D. Valentine, C. J. Walsh, J. A. Lewis, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2440–2446.
- [201] J. Lee, H. Kwon, J. Seo, S. Shin, J. H. Koo, C. Pang, S. Son, J. H. Kim, Y. H. Jang, D. E. Kim, T. Lee, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2433–2439.
- [202] H. B. Muhammad, C. Recchiuto, C. M. Oddo, L. Beccai, C. J. Anthony, M. J. Adams, M. C. Carrozza, M. C. L. Ward, *Microelectron. Eng.* **2011**, *88*, 1811–1813.
- [203] L. Viry, A. Levi, M. Totaro, A. Mondini, V. Mattoli, B. Mazzolai, L. Beccai, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2659–2664.
- [204] J. Meyer, B. Arnrich, J. Schumm, G. Troster, *IEEE Sens. J.* **2010**, *10*, 1391–1398.
- [205] S. Takamatsu, T. Yamashita, T. Imai, T. Itoh, *Sens. Actuators A* **2014**, *220*, 153–158.
- [206] M. D. Husain, R. Kennon, T. Dias, *J. Ind. Text.* **2014**, *44*, 398–417.
- [207] D. H. Kim, N. S. Lu, R. Ghaffari, Y. S. Kim, S. P. Lee, L. Z. Xu, J. A. Wu, R. H. Kim, J. Z. Song, Z. J. Liu, J. Viventi, B. de Graaff, B. Elolampi, M. Mansour, M. J. Slepian, S. Hwang, J. D. Moss,

- S. M. Won, Y. G. Huang, B. Litt, J. A. Rogers, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 316–323.
- [208] K. Cherenack, C. Zysset, T. Kinkeldei, N. Munzenrieder, G. Tröster, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5178–5182.
- [209] C. Zhang, C.-A. Ma, P. Wang, M. Sumita, *Carbon* **2005**, *43*, 2544–2553.
- [210] R.-C. Zhuang, T. T. L. Doan, J.-W. Liu, J. Zhang, S.-L. Gao, E. Mäder, *Carbon* **2011**, *49*, 2683–2692.
- [211] M. Sibinski, M. Jakubowska, M. Sloma, *Sensors* **2010**, *10*, 7934–7946.
- [212] N. J. Blasdel, E. K. Wujcik, J. E. Carletta, K. S. Lee, C. N. Monty, *IEEE Sens. J.* **2015**, *15*, 300–306.
- [213] J. Jeon, H. B. Lee, Z. Bao, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 850–855.
- [214] N. T. Tien, S. Jeon, D. I. Kim, T. Q. Trung, M. Jang, B. U. Hwang, K. E. Byun, J. Bae, E. Lee, J. B. Tok, Z. Bao, N. E. Lee, J. J. Park, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 796–804.
- [215] I. Graz, M. Krause, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, S. P. Lacour, B. Ploss, M. Zirkl, B. Stadlober, S. Wagner, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 034503.
- [216] C. Hou, H. Wang, Q. Zhang, Y. Li, M. Zhu, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5018–5024.
- [217] K. Kolev, C. Popov, T. Petkova, P. Petkov, I. N. Mihailescu, J. P. Reithmaier, *Sens. Actuators B* **2009**, *143*, 395–399.
- [218] J. D. W. Madden, N. A. Vandesteeg, P. A. Anquetil, P. G. A. Madden, A. Takshi, R. Z. Pytel, S. R. Lafontaine, P. A. Wieringa, I. W. Hunter, *IEEE J. Oceanic Eng.* **2004**, *29*, 706–728.
- [219] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622–625.
- [220] J. Yun, H.-I. Kim, Y.-S. Lee, *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 8320–8328.
- [221] J. Kim, S. H. Lee, S.-J. Park, Y.-S. Lee, *Res. Chem. Intermed.* **2014**, *40*, 2571–2581.
- [222] S. Shao, Y. Huang, S. Tao, *IEEE Sens. J.* **2014**, *14*, 847–852.
- [223] W. Zhang, Y. Y. Tan, C. Wu, S. R. P. Silva, *Particuology* **2012**, *10*, 517–521.
- [224] G. E. Collins, L. J. Buckley, *Synth. Met.* **1996**, *78*, 93–101.
- [225] D. Kincal, A. Kumar, A. D. Child, J. R. Reynolds, *Synth. Met.* **1998**, *92*, 53–56.
- [226] K. H. Hong, K. W. Oh, T. J. Kang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 37–42.
- [227] G. Jin, J. Norrish, C. Too, G. Wallace, *Curr. Appl. Phys.* **2004**, *4*, 366–369.
- [228] O. S. Kwon, E. Park, O. Y. Kweon, S. J. Park, J. Jang, *Talanta* **2010**, *82*, 1338–1343.
- [229] K. Low, C. B. Horner, C. Li, G. Ico, W. Bosze, N. V. Myung, J. Nam, *Sens. Actuators B* **2015**, *207*, 235–242.
- [230] S. Ji, Y. Li, M. Yang, *Sens. Actuators B* **2008**, *133*, 644–649.
- [231] E. Traversa, *Sens. Actuators B* **1995**, *23*, 135–136.
- [232] B. S. Shim, W. Chen, C. Doty, C. Xu, N. A. Kotov, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4151–4157.
- [233] S.-L. Gao, R.-C. Zhuang, J. Zhang, J.-W. Liu, E. Mäder, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1885–1893.
- [234] E. Devaux, C. Aubry, C. Campagne, M. Rochery, *J. Eng. Fibers Fabr.* **2011**, *6*, 13–24.
- [235] W. A. Daoud, J. H. Xin, Y. S. Szeto, *Sens. Actuators B* **2005**, *109*, 329–333.
- [236] N. Horzum, D. Tascioglu, S. Okur, M. M. Demir, *Talanta* **2011**, *85*, 1105–1111.
- [237] Y. He, T. Zhang, W. Zheng, R. Wang, X. Liu, Y. Xia, J. Zhao, *Sens. Actuators B* **2010**, *146*, 98–102.
- [238] Y. Xia, T. Fei, Y. He, R. Wang, F. Jiang, T. Zhang, *Mater. Lett.* **2012**, *66*, 19–21.
- [239] P. Li, Y. Li, B. Ying, M. Yang, *Sens. Actuators B* **2009**, *141*, 390–395.
- [240] M. Panapoy, W. Singsang, B. Ksapabutr, *Phys. Scr.* **2010**, *T139*, 014056.
- [241] Z. Li, H. Zhang, W. Zheng, W. Wang, H. Huang, C. Wang, A. G. MacDiarmid, Y. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5036–5037.
- [242] Q. Qi, T. Zhang, L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 023105.
- [243] H. Zhang, Z. Li, W. Wang, C. Wang, L. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 142–146.
- [244] W. Wang, Z. Li, L. Liu, H. Zhang, W. Zheng, Y. Wang, H. Huang, Z. Wang, C. Wang, *Sens. Actuators B* **2009**, *141*, 404–409.
- [245] Q. Qi, T. Zhang, S. Wang, X. Zheng, *Sens. Actuators B* **2009**, *137*, 649–655.
- [246] Y.-F. Lin, J. Song, Y. Ding, S.-Y. Lu, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 022105.
- [247] M. Zhang, T. Gao, J. Wang, J. Liao, Y. Qiu, H. Xue, Z. Shi, Z. Xiong, L. Chen, *Nano Energy* **2015**, *11*, 510–517.
- [248] X. Xiao, L. Yuan, J. Zhong, T. Ding, Y. Liu, Z. Cai, Y. Rong, H. Han, J. Zhou, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5440–5444.
- [249] J. Fang, X. Wang, T. Lin, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11088–11091.
- [250] S. Choi, Z. Jiang, *Sens. Actuators A* **2006**, *128*, 317–326.
- [251] L. T. Beringer, X. Xu, W. Shih, W.-H. Shih, R. Habas, C. L. Schauer, *Sens. Actuators A* **2015**, *222*, 293–300.
- [252] L. Persano, C. Dagdeviren, Y. W. Su, Y. H. Zhang, S. Girardo, D. Pisignano, Y. G. Huang, J. A. Rogers, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1633.
- [253] J. W. Zhong, Y. Zhang, Q. Z. Zhong, Q. Y. Hu, B. Hu, Z. L. Wang, J. Zhou, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6273–6280.
- [254] J. Zhong, Q. Zhong, Q. Hu, N. Wu, W. Li, B. Wang, B. Hu, J. Zhou, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1798–1803.
- [255] Z. L. Wang, *Faraday Discuss.* **2014**, *176*, 447–458.
- [256] M. Ha, J. Park, Y. Lee, H. Ko, *ACS Nano* **2015**, *9*, 3421–3427.
- [257] V. Modafferi, G. Panzera, A. Donato, P. L. Antonucci, C. Cannilla, N. Donato, D. Spadaro, G. Neri, *Sens. Actuators B* **2012**, *163*, 61–68.
- [258] T. Seesaard, P. Lorwongtragool, T. Kerdcharoen, *Sensors* **2015**, *15*, 1885–1902.
- [259] N. L. Lala, V. Thavasi, S. Ramakrishna, *Sensors* **2009**, *9*, 86–101.
- [260] A. Yang, X. Tao, R. Wang, S. Lee, C. Surya, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 133110.
- [261] T. Kinkeldei, C. Zysset, N. Münzenrieder, G. Tröster, *Sens. Actuators B* **2012**, *174*, 81–86.
- [262] K. M. Manesh, A. I. Gopalan, L. Kwang-Pill, P. Santhosh, S. Kap-Duk, L. Duk-Dong, *IEEE T. Nanotechnol.* **2007**, *6*, 513–517.
- [263] Y. Gao, X. Li, J. Gong, B. Fan, Z. Su, L. Qu, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8215–8222.

Eingegangen am 6. August 2015
Online veröffentlicht am 23. März 2016