

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2019.04.002

纤维素基电极材料在柔性超级电容器中的应用研究进展



邢健雄¹, 郑凯¹, 韩尊强¹, 徐伟涛², 王堃^{1*}

(1. 北京林业大学 材料科学与技术学院, 北京 100083;

2. 国家林业和草原局 林产工业规划设计院, 北京 100010)

摘 要: 纤维素是自然界中一种轻质、生物相容性好以及柔韧性强的生物高分子材料, 在柔性超级电容器、生物传感器以及电磁屏蔽等领域得到了广泛应用。在柔性超级电容器领域中, 纤维素基材料的多羟基结构是电解质离子传导的良好介质, 有助于提高电极材料的电容特性以及循环特性, 并且易与导电活性材料(如: 石墨烯、碳纳米管、导电高分子)通过涂布、共混、层层自组装以及原位聚合等方法构建导电框架以制备柔性电极材料。综述了基于纤维素材料的柔性超级电容器电极开发的相关研究, 重点介绍了基于不同纤维素基原料(原生纤维素、纳米纤维素以及纤维素衍生物)制备柔性超级电容器电极的方法以及所得电极的电化学性质, 分析归纳了纤维素基材料在柔性电极中的主要作用: 作为骨架支撑柔性电极材料、充当柔性基底(可兼有隔膜作用)、形成多孔结构传输电解质离子。最后, 对纤维素材料在柔性电极材料领域的发展趋势进行了展望。

关键词: 纤维素; 纤维素衍生物; 纳米纤维素; 柔性电极; 超级电容器

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2019)04-0009-09

引文格式: 邢健雄, 郑凯, 韩尊强, 等. 纤维素基电极材料在柔性超级电容器中的应用研究进展[J]. 林产化学与工业, 2019, 39(4): 9-17.

Research Progress on Application of Cellulose-based Materials as Electrode in Flexible Supercapacitor

XING Jianxiong¹, ZHENG Kai¹, HAN Zunqiang¹, XU Weitao², WANG Kun¹

(1. College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Planning and Design Institute of Forest Products Industry, National Forestry and Grassland Administration, Beijing 100010, China)

Abstract: Cellulose has been increasingly utilized in the area of flexible supercapacitor, biosensor, and electromagnetic shielding because of its unique advantages of lightweight, biocompatibility and flexibility. The polyhydroxy structure of cellulose is beneficial for the transmission of electrolyte ions, resulting in the good performance of the electric capacity and cyclical stability for flexible electrode materials. Furthermore, flexible cellulose-based electrode can be obtained by coating, compounding, layer-by-layer self-assembling and *in situ* chemical polymerization with electroconductive materials (e. g., graphene, carbon nanotubes, conductive polymer and so on). Recent researches of the cellulose-based flexible electrode materials from different cellulose-based raw materials (original cellulose, nanocellulose and cellulose derivatives) were introduced in this review and the preparation methods and electrochemical properties of the obtained materials were also focused. The contributions of cellulose-based materials in the flexible electrode were categorized as: the backbone for supporting the flexible electrode material, the flexible substrates (or separator) and the ion channel for electrolyte. The future development and the challenges in the area of cellulose-based flexible electrode were also prospected.

Key word: cellulose; cellulose derivatives; nanocellulose; flexible electrode; supercapacitor

收稿日期: 2019-01-24

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFD0600804)

作者简介: 邢健雄(1994—), 男, 安徽池州人, 硕士生, 主要从事生物质基柔性电极材料的制备、结构表征及其电化学性能的研究;

E-mail: xjxxing@163.com

* 通讯作者: 王堃, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质资源高值转化为能源、化学品及功能材料研究; E-mail: wangkun@bjfu.edu.cn.

随着电子技术的飞速发展,电子智能手表、可折叠手机、可弯曲显示屏等柔性电子设备已经逐渐走进人们的生活,可穿戴电子产品的需求也变得越来越大。然而,这些柔性电子产品所配备的储能器件依旧是传统的刚性电池,不具备弯曲、折叠、扭曲、拉伸等形变性能,难以满足柔性电子设备在未来的可穿戴产品发展方向的需求^[1]。因此,发展一种具有良好柔韧性以及优良储能性能的电子元件成为了柔性电子器件研究的重点之一。超级电容器,又被称作电化学电容器,主要由集流体、电极材料、隔膜和电解液组成,相较于传统电池具有高功率密度、长循环寿命、快速充放电以及环境友好等优良特性,在未来储能设备发展中具有非常大的发展潜力^[2]。近年来,柔性超级电容器作为一类便携式能量储存设备,引起了大量研究工作者的兴趣,尤其是轻质并且环境友好的柔性超级电容器^[3]。柔性超级电容器,主要由柔性基底、电极材料以及固态电解质 3 部分组成,其中电极材料同时起到储存能量和集流体的作用,而固态电解质则同时起到电解质和隔膜的作用^[4]。相比于刚性电容器,柔性电容器的组装更容易、成本更低廉、质量更轻便、安全也更有保障,可以说既满足了柔性可穿戴电子器件在储能方面要求,又满足了其作为一类便携式储能器件所要求的柔性、绿色、安全等条件。同时,随着能源问题和环境问题的日益突显,利用可再生资源作为石油等化石资源的替代品变得愈加迫切和重要。作为一种可再生的多功能高分子材料,纤维素因其特有的柔韧性、轻质性、廉价性以及环境友好性,在柔性超级电容器的发展中扮演着不可或缺的角色^[5],以纤维素基材料为柔性基底制备柔性超级电容器的活性电极材料成为了近年来的研究重点。然而,由于纤维素不导电的本质($10^{11} \sim 10^{15} \Omega$),使其在柔性电极材料领域的应用受到了一定的限制,但是其多羟基的结构是电解质离子的良好导体,有助于提高电极材料的电容量以及循环特性^[6]。因此,通常采用纤维素与一种或多种导电材料(石墨烯、碳纳米管以及导电聚合物等)复合的方法制备柔性电极材料^[7-9]。作者对近年来以纤维素基材料为原料,制备的柔性电极材料的相关研究进行了综述,重点介绍了用各种纤维素基材料制备柔性电极材料的制备方法以及所得电极材料的特性,总结了这些研究中纤维素基材料在柔性电极材料中的作用,以期对未来纤维素在电极材料中的应用提供依据。

1 纤维素基柔性电极材料

1.1 纤维素纤维作骨架

直接利用原生纤维素制备柔性超级电容器电极材料的方法有很多种,其中,将纤维素纤维直接分散使用是一个较简便的方法,即将纤维素在不溶解的条件下,与其他导电材料混合制备柔性超级电容器电极活性材料,纤维素在电极中起骨架支撑作用。

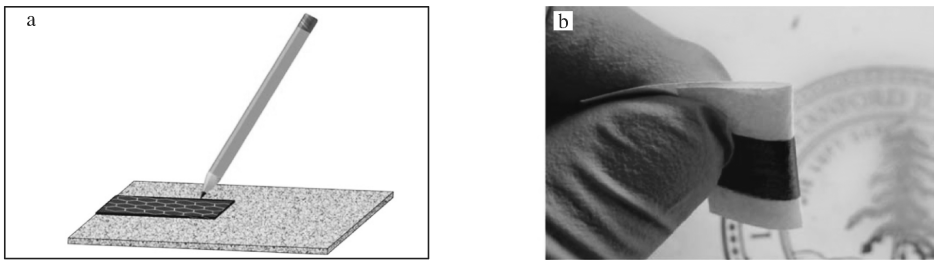
Kang 等^[10]将纤维素纤维与石墨烯在水中分散共混后,经过抽滤、干燥制备石墨烯/纤维素导电纸,相较未添加石墨烯的纯纤维素纸,导电纸的弹性模量由 4.0% 降低为 2.8%,但是拉伸强度相近,约为 2.3 MPa,杨氏模量增加 58% (0.19 GPa),表明石墨烯的添加对原纤维素纸结构机械性能的影响很小,电极的柔韧性与纤维素纸相近;由这种导电纸所组装得到的柔性超级电容器在电流密度为 2 A/g 时的质量比电容为 252 F/g,此时能量密度为 157 (W · h)/kg,功率密度为 2.4 kW/kg。Su 等^[11]将氧化石墨烯分散液与废弃纸纤维共混,用氢碘酸还原氧化石墨烯后,再加入预制备的 MnO_2 纳米线,制备得到纤维素/还原氧化石墨烯/ MnO_2 复合纸,并将其作为电极材料,以 $\text{PVA}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为固态电解质组装出柔性超级电容器。在电流密度为 0.8 A/g 时,电容器质量比电容达到 410 F/g,而当电流密度高达 20 A/g 时,质量比电容也有 210 F/g,经过 5 000 次恒流充放电循环后,仍能保持 93.7% 的电容,显现出优异的循环性能。该电极材料结构稳定,表现出优异的电化学性能,纤维素在制备过程中充当分散剂作用,并作电极的骨架起支撑作用。

1.2 纤维素纸类成型材料作基底

使用纤维素纸或纤维素膜作基底,通过负载导电材料可以制备柔性超级电容器的电极。纤维素纸类成型材料在柔性超级电容器中不仅可发挥基底的作用,还可在柔性超级电容器中充当隔膜。

纤维素多羟基的特性使其在超级电容器中还可以作为隔膜使用,利用这一特性,用铅笔在纸张的两

侧涂画(图 1),即可简单制备得到一个由石墨作为电极的柔性超级电容器^[12]。经电化学测试,制得的超级电容器表现出稳定的双电层电容特性,结构稳定,循环性能优异(90%,15 000 次循环)。Weng 等^[13]通过真空抽滤的方式将石墨烯覆盖填充在滤纸上制备得到导电纸并将其作为电极材料,面积比电容和质量比电容分别达到 81 mF/cm²以及 120 F/g(石墨烯质量分数为 7.5%)。电极机械柔韧性和普通滤纸一样,经过1 000 次折叠测试后,其电阻率仅仅增加了 6%,证明石墨烯与滤纸之间的结合性能非常好。

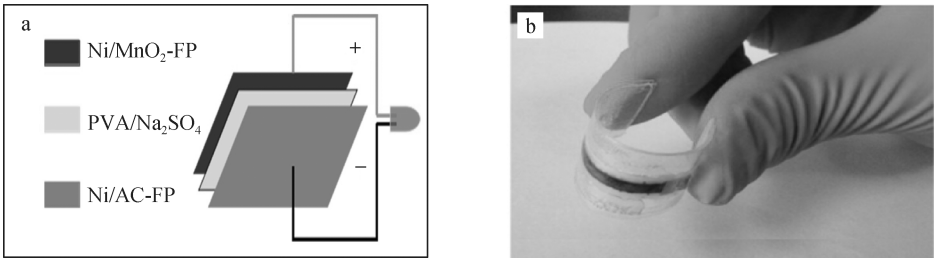


a. 纤维素纸上石墨铅笔画电极 graphite pencil drawing electrode cellulose paper;
b. 制得的石墨纸电极 graphite paper electrodes prepared

图 1 纤维素纸超级电容器的制备

Fig. 1 Preparation of cellulose paper supercapacitor

Zhang 等^[14]在滤纸表面镀上镍层作为柔性导电基底,再将 MnO₂电沉积到其表面,并以镍/MnO₂/滤纸为正极、镍/活性炭/滤纸为负极、PVA/Na₂SO₄作凝胶电解质,成功组装了纸基的全固态柔性非对称超级电容器(图 2)。在扫描速度为 5 mV/s 时,电容器面积比电容为 1.9 F/cm²,并且在 20 mA/cm²的电流密度下循环测试 1 000 次仍维持初始电容的 85%;而镍/活性炭/滤纸在 10 mV/s 的扫描速度下的面积比电容为 0.43 F/cm²。该柔性全固态非对称超级电容器能够在较宽的电压窗口工作(2.5 V),在扫描速度为 5 mV/s 时,面积和体积比电容分别为 0.7 F/cm²和 2 F/cm³。在功率密度为 2.5 mW/cm³时,能量密度达到 0.78 mW · h/cm³。



FP:滤纸 filter paper; AC:活性炭 activated carbon
a. 原理图 schematic diagram; b. 实物照片 physical photo

图 2 纸基的全固态柔性非对称超级电容器^[14]

Fig. 2 The flexible paper based solid-state asymmetric supercapacitors^[14]

Qian 等^[15]成功制备了一种含有 MnO₂纳米片层的墨水,可以在不需要任何黏结剂的情况下在不同的纤维素基底上打印薄膜。纤维素基底先经过碳纳米管(CNTs)预处理,再用 MnO₂墨水打印,也可以快速制备一张柔性的 MnO₂纸电极,厚度为 70 μm。该纸电极的 MnO₂负载量为 0.08 mg/cm²,其最大比电容高达 1 035 F/g(面积比电容为 91.7 mF/cm²,基于 MnO₂的质量)。纸电极的制备利用纤维素的多羟基结构,可以轻易的吸附 MnO₂墨水,也有助于电解质离子的传导。

1.3 溶解再生纤维素材料作骨架

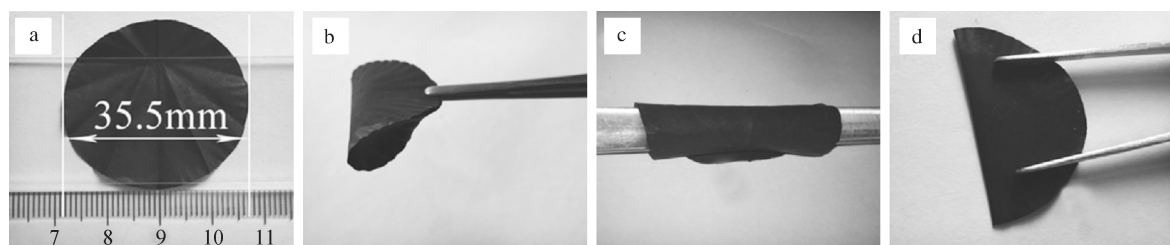
用溶剂溶解纤维素时,在溶解体系中混合导电活性材料,可制得均一结构的柔性超级电容器电极,溶解再生纤维素可在电容器中起骨架支撑作用。

纤维素由于分子内氢键的存在,是一类不溶于大多数溶剂的高分子材料,多年来的研究发现纤维素的溶解体系主要有:离子液体溶解体系、N-甲基吗啉-N-氧化物溶解体系、氯化锂/N,N-二甲基乙酰胺溶解体系以及强氧化钠/尿素水溶液溶解体系4大类^[16]。将纤维素溶解于离子液体中,再加入不同质量分数的乙撑二氧噻吩单体(EDOT)和CNTs,真空脱泡后用旋转涂布的方式得到均一厚度的凝胶,在水中再生凝固后,用聚苯乙烯磺酸盐(PSS)作掺杂剂,过硫酸铵做引发剂,得到复合有聚乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)的纤维素凝胶,经过干燥得到纤维素/CNTs/PEDOT:PSS膜^[17]。用这种膜裁剪得到的柔性电极呈黑色,弹性模量高达12%,拉伸强度近100 MPa,在折叠、弯曲甚至砂纸打磨后,电极导电率变化很小,表明其优异的机械性能。在电流密度为1 A/g时,电极材料质量比电容为485 F/g,在2 A/g的条件下循环充放电2 000次后质量比电容仍能维持初始的95%,表现出优异的循环性能以及较高的电容量。

2 纳米纤维素基柔性电极材料

2.1 纳米纤维素纤维基柔性电极材料

纳米纤维素由于具有良好的生物相容性、低密度以及高强度的特点,常用于食品、生物、医药等领域^[18-21],而在柔性电极材料领域的发展中,纳米纤维素也因这些优点而备受关注,并且多采用纳米纤维素纤维作为骨架或基底制备柔性电极材料。Gao等^[22]用热水蒸发制备出透明纳米纤维素膜,再通过多次浸渍-晾干的方法将经过铜离子表面处理的纳米纤维素膜循环浸渍到石墨烯溶液中多次,以此将石墨烯负载于纳米纤维素表面,制备出具有56%透光率的柔性电极,由此电极制成的超级电容器的面积比电容在扫描速度为5 mV/s下达到0.78 mF/cm²,经过5 000次恒流充放电循环测试后,面积比电容损失仅18.4%,表明纳米纤维素膜柔性电极具有良好的循环稳定性。纳米纤维素易分散于水相中,故而可以与其他导电介质在水相中均匀分散共混以制备柔性电极。Yang等^[8]以竹纤维为原料采用化学预处理结合机械处理制备纳米纤维素后,与CNTs超声波共混并抽滤后得到复合导电膜,进一步在其表面及内部采用液相聚合的方法制备聚苯胺,最终获得纳米纤维素/碳纳米管/聚苯胺的复合柔性电极材料(图3),在扫描速度为10 mV/s时,电极的质量比电容达到249.7 F/g,较未复合聚苯胺之前(50 F/g)提高了近5倍,并且电极可以被弯曲、卷曲,甚至折叠而不被破坏。这表明纳米纤维素/碳纳米管/聚苯胺复合电极材料具有良好的机械性能,并且纳米纤维素在电极中不仅起骨架作用,还可吸附苯胺单体并为聚苯胺的原位聚合步骤提供活性位点,得到了结构稳定的柔性电极材料。



a. 平铺 tiled; b. 弯曲 bendable; c. 卷曲 rollable; d. 折叠 foldable

图3 不同状态下的柔性纳米纤维素/碳纳米管/聚苯胺柔性电极材料^[8]

Fig.3 The digital images of the flexible CNFs/MWCNTs/PANI film under different state^[8]

Zheng等^[23]也利用纳米纤维素与石墨烯以及碳纳米管复合制备气凝胶作为柔性电极,以聚乙醇/硫酸为固体电解质制备柔性超级电容器,3个这样的柔性可弯曲超级电容器在串联条件下,可以使一盏LED灯发光26 min。在0.5 A/g条件下,电容器质量比电容为252 F/g,面积比电容为216 mF/cm²,而在高达10 A/g的电流密度时,质量比电容也可以维持0.5 A/g时的70%左右(177 A/g),显示出卓越的电容稳定性。该柔性超级电容器还表现出高的面积能量密度(28.4 μW·h/cm²),所对应的功率密度为9.5 mW/cm²,在恒流充放电循环1 000次后,电容的质量比电容几乎不变,而且弯曲循环测试结果表明

弯曲角度对比电容的影响可忽略不计。纳米纤维素在此电极材料中不仅作骨架作用,也对碳纳米管以及石墨烯起到了分散作用,在电极中为电解质离子的扩散提供多羟基通道,提高电极材料的电化学性能以及机械性能。

Wang 等^[24]用表面改性的纳米纤维素复合导电聚合物聚吡咯(PPY),制备出多孔隙的柔性电极,如图 4 所示。电极最大比表面积为 $102\text{ m}^2/\text{g}$,组装得到的超级电容器在电容密度高达 33 A/g 时质量比电容为 181 F/g ,体积比电容为 174 F/cm^3 。经过恒流充放电 5 000 次循环后,质量电容仍然可以保持 93%,且能量密度最高为 $3.1\text{ mW}\cdot\text{h/cm}^3$,此时的功率密度为 3 W/cm^3 。在折叠 340° 的条件下电容基本不受影响,表现出优异的柔韧性。此项研究以共混-原位聚合的方式制备了柔性电极材料,巧妙的利用了纳米纤维素对吡咯单体的吸附性,得到均一的聚吡咯包裹的纳米纤维素,具有优异的电化学性能。

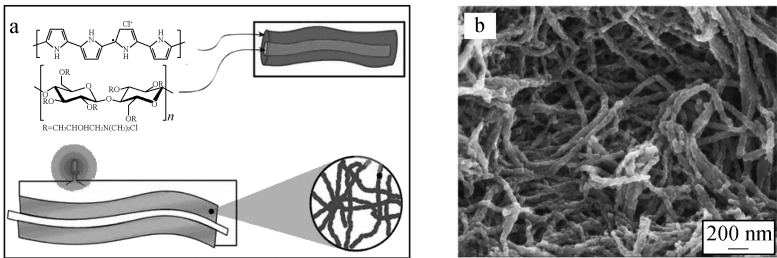


图 4 聚吡咯/纳米纤维素柔性电极(a, b)的扫描电镜图^[24]

Fig. 4 SEM images for polypyrrole/nanocellulose composites(a, b)^[24]

2.2 细菌纤维素基柔性电极材料

Ma 等^[25]利用真空抽滤,将聚吡咯/石墨烯负载到细菌纤维素膜上,得到聚吡咯/石墨烯/醋酸纤维素复合膜(制备方法见图 5)。

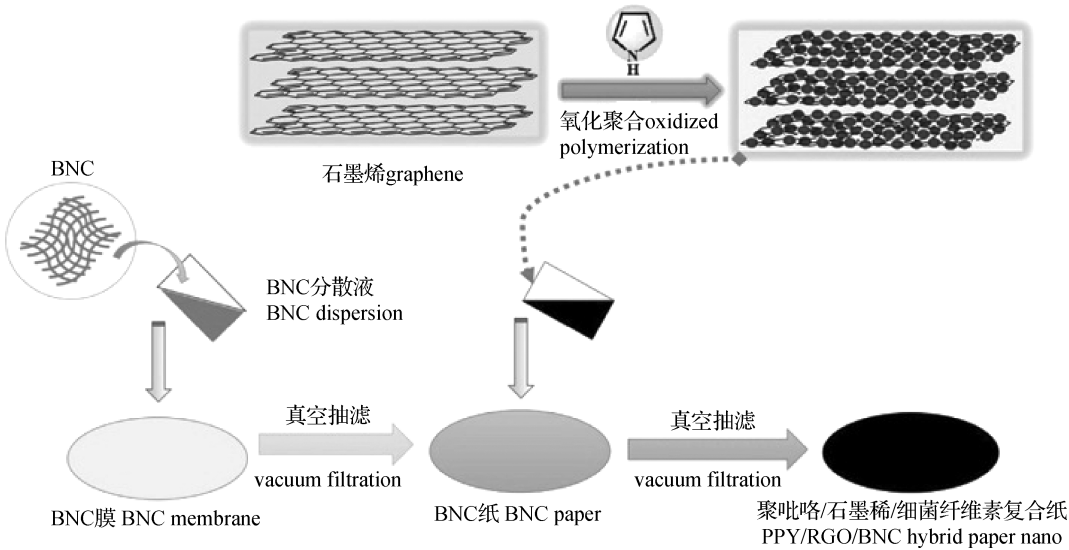


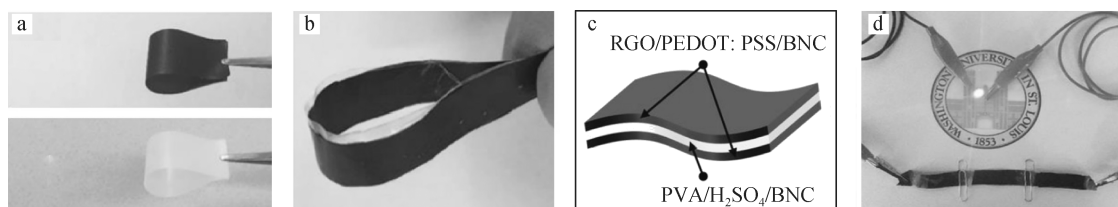
图 5 聚吡咯/石墨烯/细菌纳米纤维素膜制备示意图^[25]

Fig. 5 Schematic illustration of the fabrication process of polypyrrole/graphene/bacterial nano cellulose paper electrode^[25]

采用抽滤的方式,将石墨烯以及聚吡咯负载于细菌纤维素膜上,巧妙地利用了细菌纤维素膜多孔的特性,截留住活性物质。制成复合膜质量密度为 8.93 mg/cm^2 ,在电流密度为 2 mA/cm^2 时,面积比电容为 2 100 mF/cm^2 ,质量比电容为 235.2 F/g ,经过 5 000 次恒流充放电循环后,质量电容可以维持开始时的 64.7% 左右。而以该电极制备得到的柔性对称超级电容器在电流密度为 1 mA/cm^2 时,面积比电容为

790 mF/cm², 经过 3 000 次恒流充放电循环, 电容仍能维持在 75.8%。Liu 等^[26] 也通过类似的方法, 将石墨烯与 Co₃O₄ 以及细菌纤维素复合制备柔性电极材料, 电极的质量密度为 9.61 mg/cm², 并且在电流密度为 3 mA/cm² 时, 面积比电容高达 12.25 F/cm², 此时的质量比电容也高达 1 274.2 F/g; 当电流密度提高到 50 mA/cm² 时, 面积比电容为 10.4 F/cm², 质量比电容仍有 1 082.1 F/g, 保持低电流密度条件下的 80.7%。经过 20 000 次恒流充放电循环后, 其比电容维持在初始电容的 96.4%。该电极优异的电化学性能, 一方面归功于金属氧化物 Co₃O₄ 的高比电容特性, 另一方面细菌纤维素也有助于提高电极材料的结构稳定性以及电解质在电极材料中的传导。

Jiang 等^[27] 将细菌纤维素培养液与氧化石墨烯 (GO), 以及聚 3,4-亚乙二氧基噻吩-聚(苯乙烯磺酸) (PEDOT:PSS) 共同培养 5 天后得到复合凝胶, 清水浸泡去除其中残留的杂离子后, 再还原、干燥得到石墨烯/PEDOT:PSS/细菌纤维素复合膜 (RGO/PEDOT:PSS/BNC) (图 6)。复合电极材料的质量比电容在扫描速度为 0.5 和 5 A/g 时分别为 470 和 194 F/g, 1 000 次恒流充放电循环测试后, 比电容维持 85%, 显示出良好的电容稳定性。组装得到的超级电容器, 可以折叠 180° 且循环伏安 (CV) 曲线基本没有变化, 结构稳定性优异, 在恒流充放电 4 500 次循环后, 电容仍能保持 88%, 体现该柔性超级电容器很好的循环稳定性。该电极巧妙的利用细菌纤维素可以原位培养的特性, 在电极材料的溶液中, 原位生成细菌纤维素, 在电极材料中形成细菌纤维素网络结构, 做骨架支撑作用, 结构稳定。



a. 电极 (黑色) 和隔膜 (白色) electrode (black) and separator (white); b. 组装好的超级电容器 the assembled supercapacitor; c. 结构示意图 schematic diagram; d. 组装设备点亮 LED 灯 LED indicator lighted by assembled device

图 6 石墨烯/PEDOT:PSS/BNC 复合电极的柔性超级电容器^[27]

Fig. 6 Flexible supercapacitor of graphene/PEDOT:PSS/BNC^[27]

3 纤维素衍生物基柔性电极材料

纤维素基衍生物, 包括纤维素酯、纤维素醚和纤维素醚酯三类, 是纤维素大分子羟基官能团与化学试剂发生酯化反应或醚化反应后的功能高分子材料。这些功能高分子区别于纤维素原料, 能够按照需要改性后溶于水、稀碱溶液或有机溶剂, 并且还具备热塑性、高黏度、绝缘等性能, 能够用来制造薄膜、塑料、纤维、绝缘材料、食品添加剂和日用化工产品等, 通常都被用于食品、包装、化工等领域^[28-30]。

3.1 直接共混法

近年来, 越来越多的学者将这类可再生、可降解的纤维素衍生物原料用于制备柔性电极。将纤维素衍生物与其他导电材料直接共混是一种较为简单有效的制备方法。尚秀丽等^[31] 将苯胺单体加入到溶解有醋酸纤维素的有机溶液后涂抹于工作电极上, 再于 0.5 mol/L 的盐酸电解液中电化学合成聚苯胺, 即可制备得到聚苯胺/醋酸纤维素复合柔性电极材料。电极材料厚度约为 50 ~ 60 μm, 与电极接触的一侧由于大量聚苯胺的生成显墨绿色, 而另外一侧醋酸纤维素含量较高而显现白色, 经电化学测试, 其质量比电容在电流密度为 1 A/g 时为 402 F/g, 较纯聚苯胺电极高出 20 F/g, 而且由于醋酸纤维素所形成的多孔网状结构极大地增加了聚苯胺与电解质的接触面积, 使质量比电容数值在较大电流密度 (1.5 A/g) 条件下仍能维持在低电流密度 (0.5 A/g) 条件下的 91.2%, 而未添加醋酸纤维素的纯聚苯胺电极只能维持 80%。醋酸纤维素在该电极中不仅起到了柔性骨架的作用, 还为电极材料提供了有效的孔隙, 提高电解质的离子传递, 从而提高了电极的比电容以及电容稳定性。

3.2 外部合成法

外部合成法也是一种常用的制备纤维素基柔性电极的方法, 通常以纤维素基材料为柔性基底, 再将

导电材料在基底外表面合成以制备柔性电极。Devarayan 等^[32]采用尼龙纤维(PA)增强的醋酸纤维素膜作为柔性基底,再通过化学聚合法在表面形成聚苯胺纳米线,最终制备出绿色的透光柔性电极(图 7)。在 550 nm 光源下,最高透光率约 81.3%,薄层电阻为 8 700 Ω ,而透光率为 39%时,薄层电阻仅为 188 Ω ,对应导电率为 5.21 mS/cm。电极经过 100 次弯曲循环测试后,电阻率数值不发生明显变化,经过 1 000 次循环后仅增加 10%。根据电化学测试结果,在电流密度为 0.3 A/g 条件下,电极的质量比电容为 400 F/g,而经过 1 000 次循环测试后,质量比电容能维持初始时的 61%。这表明该电极表面聚合的导电聚合物与基底材料结合紧密,体现了优异的柔韧性能以及机械性能。尼龙纤维增强的醋酸纤维素膜在电极材料中起柔性基底的作用,并为导电聚合物聚苯胺提供活性位点,使得原位聚合得到的聚苯胺能够与基底之间紧密相连,得到一个结构稳定的电极材料。

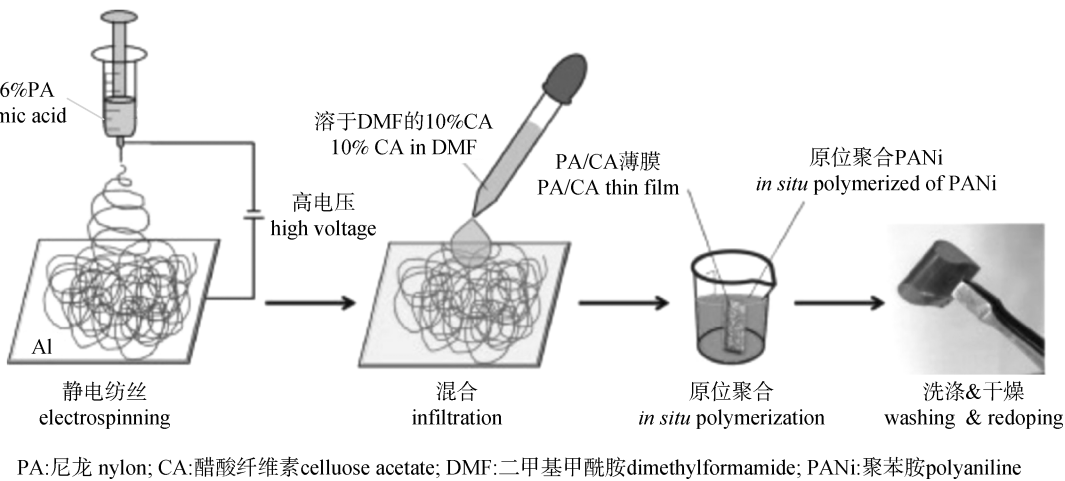


图 7 聚苯胺纳米线/醋酸纤维素/尼龙柔性电极制备方法示意图^[32]

Fig.7 Schematic illustration for preparation of PANi nanowire/PA/CA thin film^[32]

4 结语与展望

由于具有柔韧性好、绿色环保、轻质、价格低廉以及可再生等优点,纤维素基材料被广泛应用于各个行业,在柔性超级电容器的快速发展中,纤维素基材料也扮演着重要角色。纤维素基材料作为一种结构稳定及生物相容性好的可再生材料,在柔性超级电容器电极活性材料中的作用不仅仅是作为基底或骨架支撑材料使用,也可以起到稳定剂以及分散剂的作用,在电极材料中构造多羟基通道结构,利于电解质离子传输,并且有的还可以兼带作为隔膜使用,纤维素基材料的多孔疏松性也为电解质提供了良好的传导通道,在柔性超级电容器的未来发展中有着不可撼动的地位。纤维素基柔性超级电容器电极材料作为一种复合型功能材料,需要保留纤维素基材料以及导电介质各自的优点,不仅仅要表现出优异的柔韧性,还要展现出优异的电化学性能。纤维素基材料的多样化以及结构的稳定性,为电极活性材料结构的设计提供了更多的可能。

虽然纤维素基材料在柔性超级电容器电极活性材料中的作用有很多,但是纤维素基材料与导电介质材料的复合方式以及用量比例在每一次电极材料的制备过程中都需要不断的优化才能确定,纤维素基材料与导电介质材料之间的作用关系并没有被深刻讨论及研究。柔性超级电容器的不断发展,离不开纤维素基材料,纤维素基柔性电极材料也还需要更深层的研究,未来的发展重点在于:1)研究纤维素基材料与导电介质材料之间的作用关系,以确定纤维素基材料种类的最佳选择并优化在电极中的用量;2)系统化纤维素基柔性电极材料的制备方法,实现电极材料的形态及性能的可调控性;3)开发新颖的纤维素基柔性电极活性材料,研究性能更优良的电极材料,拓展纤维素基材料在柔性超级电容器电极材料领域的应用。相信随着研究工作者们的不断努力,纤维素基材料能够更好的被应用在柔性电极材料领域。

参考文献:

- [1] LI K, ZHANG J T. Recent advances in flexible supercapacitors based on carbon nanotubes and graphene[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(2): 210–232.
- [2] 麻伍军, 陈少华, 朱美芳. 基于碳纤维的柔性超级电容器[J]. *中国材料进展*, 2016, 35(2): 118–127.
MA W J, CEHN S H, ZHU M F. Carbon-based fibers for flexible supercapacitor[J]. *Materials China*, 2016, 35(2): 118–127.
- [3] HE Y M, CHEN W J, LI X D, et al. Freestanding three-dimensional graphene/MnO₂ composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 174–182.
- [4] LU X H, YU M H, WANG G M, et al. Flexible solid-state supercapacitors; Design, fabrication and applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(7): 2160–2181.
- [5] HASSAN S H, VOON L H, VELAYUTHAM T S, et al. Review of cellulose smart material; Biomass conversion process and progress on cellulose-based electroactive paper[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2018, 6(1): 1–25.
- [6] DANIEL T, RONALD O. Paper electronics[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(17): 1935–1961.
- [7] LÜ Y Y, LI L, ZHOU Y, et al. A cellulose-based hybrid 2D material aerogel for a flexible all-solid-state supercapacitor with high specific capacitance[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(69): 43512–43520.
- [8] YANG C, LI D G. Flexible and foldable supercapacitor electrodes from the porous 3D network of cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline[J]. *Materials Letters*, 2015, 155: 78–81.
- [9] XU J, ZHU L, BAI Z, et al. Conductive polypyrrole-bacterial cellulose nanocomposite membranes as flexible supercapacitor electrode[J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(12): 3331–3338.
- [10] KANG Y R, LI Y L, HOU F, et al. Fabrication of electric papers of graphene nanosheet shelled cellulose fibres by dispersion and infiltration as flexible electrodes for energy storage[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(10): 3248–3253.
- [11] SU H B, ZHU P L, ZHANG L C, et al. Waste to wealth: A sustainable and flexible supercapacitor based on office waste paper electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 786: 28–34.
- [12] ZHENG G Y, HU L B, WU H, et al. Paper supercapacitors by a solvent-free drawing method[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3368–3373.
- [13] WENG Z, SU Y, WANG D W, et al. Graphene-cellulose paper flexible supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(5): 917–922.
- [14] ZHANG L C, ZHU P L, ZHOU F R, et al. Flexible asymmetrical solid-state supercapacitors based on laboratory filter paper[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1273–1282.
- [15] QIAN J S, JIN H Y, CHEN B L, et al. Aqueous manganese dioxide ink for paper-based capacitive energy storage devices[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(23): 6800–6803.
- [16] 师少飞, 王兆梅, 郭祀远. 纤维素溶解的研究现状[J]. *纤维素科学与技术*, 2007, 15(3): 74–78.
SHI S F, WANG Z M, GUO S Y. New solvent systems of cellulose[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2007, 15(3): 74–78.
- [17] ZHAO D W, ZHANG Q, CHEN W S, et al. Highly flexible and conductive cellulose-mediated PEDOT:PSS/MWCNT composite films for supercapacitor electrodes[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(15): 13213–13222.
- [18] 李鑫, 邓立高, 俸斌, 等. 纳米纤维素的制备工艺及其研究进展[J]. *纸和造纸*, 2018, 37(4): 11–16.
LI X, DENG L G, FENG B, et al. Preparation process and development of nanocellulose[J]. *Paper and Paper Making*, 2018, 37(4): 11–16.
- [19] LI F, MASCHERONI E, PIERGIOVANNI L. The potential of nanocellulose in the packaging field: A review[J]. *Packaging Technology and Science*, 2015, 28(6): 475–508.
- [20] ZHANG Y J, SUN T, JIANG C. Biomacromolecules as carriers in drug delivery and tissue engineering[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2018, 8(1): 34–50.
- [21] SEABRA A B, BERMADES J S, WAGNER J F, et al. Cellulose nanocrystals as carriers in medicine and their toxicities: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 345–354.
- [22] GAO K, SHAO Z, WU X, et al. Paper-based transparent flexible thin film supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12): 5307–5311.
- [23] ZHENG Q F, CAI Z Y, MA Z Q, et al. Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(5): 3263–3271.
- [24] WANG Z H, CARLSSON D O, TAMMELA P, et al. Surface modified nanocellulose fibers yield conducting polymer-based flexible supercapacitors with enhanced capacitances[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 7563–7571.
- [25] MA L N, LIU R, NIU H J, et al. Flexible and freestanding electrode based on polypyrrole/graphene/bacterial cellulose paper for supercapacitor[J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 137: 87–93.
- [26] LIU R, MA L N, HUANG S, et al. Large areal mass and high scalable and flexible cobalt oxide/graphene/bacterial cellulose electrode for supercapacitors[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(50): 28480–28488.

[27]JIANG Q,KACICA C,SOUNDAPPAN T,et al. *In situ* grown bacterial nanocellulose/graphene oxide composite for flexible supercapacitor[J]. Journal of Materials Chemistry A,2017,5(27):13976-13982.

[28]SU J F,ZHEN H,YUAN X Y,et al. Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions[J]. Carbohydrate Polymers,2010,79(1):145-153.

[29]SMITS C H,VELDMAN A,VERSTEGEN M W,et al. Dietary carboxymethylcellulose with high instead of low viscosity reduces macronutrient digestion in broiler chickens[J]. Journal of Nutrition,1997,127(3):483-487.

[30]闫佳欣,张淑洁,伏立松,等. 醋酸纤维纺丝原液用机织过滤布的设计与性能研究[J]. 产业用纺织品,2017,35(11):22-26.

YAN J X,ZHANG S J,FU L S,et al. Study on design and performance of woven filter cloth for cellulose acetate fibers' spinning solution[J]. Technical Textiles,2017,35(11):22-26.

[31]尚秀丽,伍家卫,李薇,等. 聚苯胺/醋酸纤维素复合膜的制备及其超级电容特性[J]. 化学通报,2013,76(12):1132-1136.

SHANG X L,WU J W,LI W,et al. Preparation of polyaniline/cellulose acetate composite films and their super-capacitive characteristics[J]. Chemistry,2013,76(12):1132-1136.

[32]DEVARAYAN K,LEI D,KIM H Y,et al. Flexible transparent electrode based on PANI nanowire/nylon nanofiber reinforced cellulose acetate thin film as supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal,2015,273:603-609.



中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊
收录证书

林产化学与工业

依据文献计量学的理论和方法,通过定量与定性相结合的综合评审,
贵刊被收录为中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊,特颁发此证书。

证书编号: CSCD2019-0606
有效期: 2019年-2020年
发证日期: 2019年5月
查询网址: www.sciencechina.cn

