

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



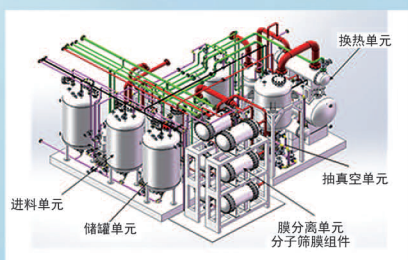
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

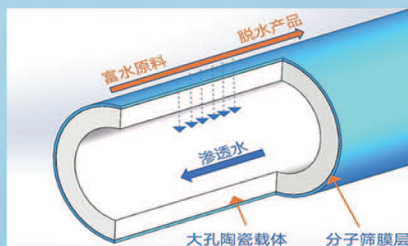


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

生物质基柔性超级电容器研究进展

张萱¹, 林琳^{1*}, 张健², 刘静¹

(1. 北华大学 吉林省木质材料科学与工程重点实验室, 吉林 吉林 132013; 2. 北华大学 理学院, 吉林 吉林 132013)

摘要: 随着可穿戴设备的发展及公众环保意识的提升, 开发高性能兼绿色经济型的柔性电化学储能器件已成为研究热点。以生物质为前驱体制备性能优异的储能材料, 可以显著降低生产成本, 实现碳资源的可持续利用, 具有极大的发展潜力和实际应用价值。该文介绍了柔性超级电容器的电极材料、柔性隔膜和各种组装方式, 分析了木基、纤维素凝胶基、纸基以及生物质废料电极材料的特点和优势, 阐述了生物质基柔性隔膜研究现状, 包括纤维素纸隔膜和生物隔膜; 此外, 介绍了叠层型(三明治型)、叉指型(微型叉指化)、纤维型(线型)柔性超级电容器, 并对比了不同组装方式的柔性超级电容器在性能上的差异; 最后分析了生物质材料用于柔性超级电容器面临的挑战, 对柔性器件未来发展方向进行了展望。

关键词: 生物质; 柔性; 电极材料; 隔膜; 组装方式

中图分类号: TQ127.11 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0719-09

Research progress on biomass-based flexible supercapacitors

ZHANG Xuan¹, LIN Lin^{1*}, ZHANG Jian², LIU Jing¹

(1. Jilin Provincial Key Laboratory of Wooden Materials Science and Engineering, Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China; 2. School of Science, Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China)

Abstract: With the development of wearable devices and the improvement in public awareness of environmental protection, exploration for high-performance and green economic flexible electrochemical energy storage devices has become a research hotspot. High-performance energy storage materials prepared from biomass can significantly reduce production costs and achieve sustainable utilization of carbon resources, showing great development potential and practical application value. Herein, the electrode materials, flexible membranes and various assembly methods of flexible supercapacitors were introduced, followed by analysis on the characteristics and advantages of electrode materials based on wood, cellulose gel, paper and biomass waste as well as the research status quo of biomass-based flexible membranes, including cellulose paper diaphragm and biological diaphragm. In addition, the flexible supercapacitors in stacked type (sandwich type), interdigital type (micro-interdigital type), fiber type (linear type) were reviewed, with their performance differences compared. Finally, the challenges of biomass materials used in flexible supercapacitors and the future development directions were discussed.

Key words: biomass; flexibility; electrode materials; diaphragm; assembly modes

随着传统化石资源储量减少, 供需矛盾日益加剧, 能源危机问题越来越引起人们的关注。生物质材料因其成本低廉、来源广泛、可持续再生和环境友好性脱颖而出。近年来, 各种新能源设备蓬勃发

展, 其中超级电容器以其良好的充放电性能、高功率密度、长循环寿命和卓越的可逆性而受到广泛研究^[1]。超级电容器, 又名电化学电容器, 是一种介于平行板电容器和锂电池之间的储能器件, 它

收稿日期: 2023-06-05; 定用日期: 2023-08-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230451

基金项目: 国家自然科学基金项目(32001260、12104015); 吉林省科技发展计划项目(20230203046SF); 北华大学研究生创新计划项目(北华研创合字[2023]063)

作者简介: 张萱(1999—), 女, 硕士生, E-mail: zora0316@163.com。联系人: 林琳(1989—), 女, 副教授, E-mail: linlin_beihua@126.com。

兼具两者优势,具备超长的循环寿命(最长可达 100 万次左右)^[2],但是受限于电极材料的性能以及较窄的电压窗口,超级电容器的能量密度低于电池(图 1 为超级电容器与其他储能器件的能量分布情况)。

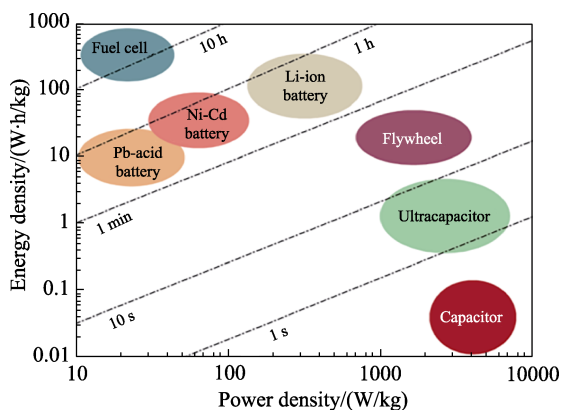


图 1 超级电容器与其他储能器件的能量分布图^[3]

Fig. 1 Energy distribution diagram of supercapacitor and other energy storage devices^[3]

与此同时,随着智能穿戴产品的发展,迫切需要开发相匹配的可弯曲、可折叠、可拉伸的储能设备。柔性超级电容器不仅传承了传统超级电容器的优点,还具有很好的机械柔性,即使在受到外力作用时,仍能正常工作保证持续的能量输出。

本文阐明了生物质材料应用于柔性超级电容器领域的优势,详细介绍了生物质材料制备柔性电极和柔性隔膜,并对用不同组装方式的柔性超级电容器进行了阐述。侧重介绍了生物质基柔性电极的制备及柔性超级电容器的组装构型达到的效果,以实现其在应用中的资源利用和性能最优化,最后总结并展望了生物质基柔性超级电容器的未来研究方向。

1 柔性超级电容器的组成

柔性超级电容器主要由柔性电极、柔性隔膜、电解质和柔性封装材料这几部分组成。柔性电极材料通常采用碳基材料,而生物质材料炭化后具有高比表面积和良好的导电性,可以提供更多的电荷储存区域;柔性隔膜可以提高柔性超级电容器的柔性和机械强度,在电极和电解质之间,防止正负极接触短路、电解质的渗漏和电极的损伤;柔性超级电容器中常见的电解质有固态电解质和凝胶电解质,固态电解质可以提供更高的离子迁移速度和更好的稳定性,而凝胶电解质则可以提供更好的柔性和成型性;此外,柔性超级电容器通常需要进行封装,以保护内部组件不受外界环境的影响,并提供更好的柔性和耐用性。本章总结了以生物质基为碳源作

柔性电极材料及柔性隔膜,并应用于柔性超级电容器。

1.1 生物质基柔性电极材料

电极材料是决定柔性超级电容器电化学性能的关键部分,其种类和性能极大程度上决定了器件所表现出来的整体性能和应用场所。柔性电极一般分为 2 种,一种是同时具有优异导电性和电化学活性的自支撑电极;另一种是在具有高导电性的柔性集流体上负载电化学活性材料制作的柔性电极。

生物质碳材料具有较高的导电性和优异的稳定性的,还可以减少碳足迹。以来源广泛、环境友好的生物质作为原料合成生物质基柔性电极材料,应用于柔性超级电容器这种新型储能器件方面有广阔的前景(图 2)。

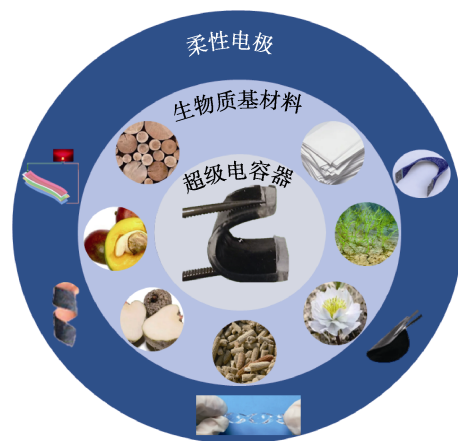


图 2 生物质基材料在柔性超级电容器电极材料的应用
Fig. 2 Application of biomass-based materials in flexible supercapacitor electrode materials

1.1.1 木基柔性电极材料

木材作为地球上最丰富的可再生生物质,具有成本低、机械强度高、尺寸可定制性好等优点^[4-6]。木材在柔性电极材料的研究主要有 2 个方向:一是将木材炭化制备木基炭粉末作为导电材料,利用木基炭结构稳定和循环寿命长的特点,将其负载在柔性基底上;二是将木材作为柔性基底材料,木材具有优异的力学性能,得益于独特的各向异性细胞微观结构和生物组分(如纤维素、半纤维素)之间的强相互作用,而木质素很容易从天然木材中去除,使之具有柔性,用作柔性电极材料。

(1) 导电材料

将木材炭化后的粉末负载于柔性基底上,利用其丰富的多孔结构为离子传输提供通道,制备柔性超级电容器。LIU 等^[7]以天然生物废弃物杂木纤维为前驱体,泡沫镍为柔性基底,三聚氰胺为氮源合成了含氮高微孔碳材料。柔性对称固态超级电容器在功率密度为 250 W/kg 时,可提供 7.92 W·h/kg 能

量密度, 通过 90°和 180°弯曲测试 (扫描速率为 50 mV/s), 其循环伏安法测试 (CV) 曲线没有明显的畸变, 电容没有明显减小。PENG 等^[8]制备了具有优异抗拉强度 (121.8 MPa) 和柔韧性的木质磺酸盐/多壁碳纳米管/多孔还原氧化石墨烯 (Lig/SWCNT/HrGO) 薄膜。采用 Lig/SWCNT/HrGO 薄膜和自增强纤维素水凝胶组装可穿戴超级电容器, 具有优异的抗拉强度 (112.3 MPa)、面积电容 (1121 mF/cm²) 和能量密度 (77.8 μW·h/cm²)。POORNIMA 等^[9]以印楝木为碳源, KOH 为碳活化前驱体, 用活性炭掺杂硼, 采用简单的一步法制备高微孔碳材料。研制的柔性非对称超级电容器的能量密度为 87.7 W·h/kg, 功率密度为 4000 W/kg, 弯曲 0°、90°和 180°时具有的 CV 曲线基本重合。

通过改性处理和结构设计, 增强木基炭机械强度, 保留木材自身独特的排列结构, 制备具有均匀对齐微通道的电极材料更适合于储能器件^[10]。ZHANG 等^[11]用 CO₂ 活化并用 HNO₃ 对炭化木材进行改性, 改性后比表面积增加到 703.5 m²/g, 微孔 (<2 nm) 数量显著提升, 该电极材料具有 285.6 F/g 的比电容和 38.0 mW·h/cm³ 的能量密度, 多单元超级电容器经弯曲实验 (弯曲度 60°, 次数 150 次), 比电容变化小于 11.4%。ZHANG 等^[12]受蜂窝多层多孔结构的启发, 将基于木材纳米技术设计的柔性膜用于超级电容器电极, 具有 266.7 mF/cm² 的面积电容 (扫描速率为 20 mV/s), 在 5000 次循环后电容保持率为 84.3%。该电极材料在折叠角度为 135°, 500 次折叠后, 电容保持率为 86.3%。

(2) 柔性衬底

木基炭粉作导电材料时, 往往需要额外的添加剂, 如黏结剂和导电材料, 不仅会增加整个电极的质量和体积, 且无法在有限的空间内满足便携式和可穿戴电子产品的能量输出要求^[13]。此外, 这些电极的反复弯曲会使活性材料与集电极分离, 导致电容急剧下降, 从而极大地阻碍了其在柔性器件中的应用^[14]。因此, 必须开发具有独立特性的柔性和高度电化学活性电极, 以满足可穿戴电子产品的需求, 而木材中高度定向的孔隙结构可以为离子的传输提供高速通道^[15-16]。因此, 木材在独立电极的应用中备受关注。

横截面木材 (CW) 通常用作独立电极的主体, 丰富的开孔可以为装载高导电性和电化学活性的客体材料提供空间。LYU 等^[17]以天然横截面木材 (WTSS) 作为柔性多孔衬底, 聚吡咯 (PPy) 为活性材料, 制备了柔性多孔复合电极 (WTSS/PPy), 在 5000 次循环后保持 87.5% 的电容, 具有 48.83 mW·h/cm² 的能量密度和 0.55 mW/cm² 的功率

密度, 保持弯曲状态 180 min, 柔性 WTSS/PPy 电极在弯曲状态下具有更高的面积电容 (约高出 0.63 F/cm²)。LIU 等^[18]通过对脱木质素杨木片进行炭化, 得到的脱木质素木质炭/聚苯胺纳米线阵列柔性自支撑电极材料标记为 DWCPA-*x* (*x* 为苯胺物质的量, mmol), 基于 DWCPA-1 的叉指型固体超级电容器在电流密度为 100 mA/cm² 时, 面积电容达 60.8 mF/cm², 经过 20000 次循环, 电容保持率约为 104%。

为获得电化学性能更好的电极材料, 研究了各种材料的掺杂和重组。近年来, MOF、MXene 等新材料也开始加入制备柔性超级电容器的电极^[19]。LUO 等^[20]以 Ti₃C₂T_x (MXene) 作为客体材料, 开发了一种机械强度优异、柔韧性好的垂直截面木材 (VW) 作为 CW 的替代品, 将其用作独立的柔性电极, 具有较大的 Ti₃C₂T_x 负载量 (质量分数为 33%), 电导率为 3.14 S/cm, 机械强度为 15.1 MPa, 远高于 CW 的机械强度 (0.4 MPa), 在恒定的 90°弯曲角度下, 该超级电容器 10000 次充放电循环后, 电容保持率为 90.5%。ZHANG 等^[21]创新性地提出了一种“从厚到薄”的策略, 通过致密化和低温热处理, 并将其应用于 MXene/木材厚电极 (500 μm) 上, 致密化使 Ti₃C₂T_x 的体积质量载荷显著提高 10 倍, 且电极具有优异的柔韧性, 利用优化后的独立电极制备了固态超级电容器, 在 50 mV/s 扫描下弯曲角度从 0°到 90°的 CV 曲线基本重合。

木材作为一种可再生资源, 应用于柔性超级电容器得到了广泛的研究。木材经过处理并炭化后, 其导电性有所提升, 并且多层纤维素网络之间的氢键仍然可以保持木材独特的机械性能, 是自支撑电极材料首选前驱体。然而, 受木材本身的含水量、稳定性和寿命方面的限制, 导致电极材料的库仑效率低、稳定性差, 需要研究人员加以克服; 另外, 木材的天然多孔结构有利于储能及离子传输, 但仍需调控木材孔径的合理分布, 以期满足电化学性能优良的柔性超级电容器电极材料的要求。

1.1.2 纤维素凝胶基电极材料

纤维素是自然界中含量最多、分布最广的多糖, 具有丰富的孔隙结构和优异的化学稳定性、热稳定性、生物降解性和机械强度, 是一种极具潜力的柔性电极材料。凝胶是一种重要的柔性材料, 由分散相介质之间的交联相互作用, 形成三维空间网络结构^[22]。纤维素凝胶是理想的柔性超级电容器电极材料, 其三维网络结构和高比表面积为离子提供了丰富的传输通道和活性位点, 同时, 密度低、柔韧性强使其组装的电子器件具有轻质便携、抗拉抗压的优势。

ZHANG 等^[23]以竹纤维素纳米纤维/三聚氰胺/

氧化石墨烯杂化气凝胶为原料,通过直接热解制备了柔性掺氮碳气凝胶,在 0.25 A/g 电流密度下,比电容为 225 F/g,能量密度为 31.25 W·h/kg,功率密度为 12.9 W/g,经过 100 次压缩释放循环后,碳气凝胶电容保持率为 92.9%。DE LIMA 等^[24]以纤维素和聚乙烯醇(PVA)为原料制备了纤维素/PVA 水凝胶。添加纤维素后,随着应变的降低,其抗拉性能显著提高,当压力为 8 MPa 时,纤维素/PVA 水凝胶(纤维素质量分数为 9%)的应变为 1%。ZHANG 等^[25]将中空连续的聚吡咯导电网络原位植入多孔纤维素水凝胶中,设计了具有双相多孔结构的中空聚吡咯/纤维素杂化水凝胶,其抗拉强度为(0.64±0.08) MPa,断裂伸长率为 39.22%±2.98%,杨氏模量为(2.86±0.21) MPa。在弯曲角度为 0°和 180°时,器件的 CV 曲线没有明显变化,循环 10000 次后电容保持率约为 80%(电流密度 10 A/g)。QIU 等^[26]通过对纤维素纳米纤维进行高碘酸氧化和冷冻干燥处理制备了一种简单环保的三维二醛纤维素纳米纤维基水凝胶(DAC-Gel)。经过 100 次压缩释放循环后,DAC-Gel 的残余应力>91%,塑性变形<8%。

1.1.3 纸基柔性电极材料

柔性超级电容器的柔性主要来源柔性导电基底,如纸、纤维等,将其与活性电极材料复合使电极材料同时获得了良好的柔性性能。YUN 等^[27]以桑树衍生纸(简称桑纸)为衬底、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)和炭黑为活性材料制备了超级电容器。基于桑纸的超级电容器经过 15000 次充放电循环后电容保持率为 90.7%,经过 100 次反复弯曲应变和扭转后,仍能保持初始容量的 99%。SUNDRIYAL 等^[28]利用 A4 纸作为柔性导电基底制备了柔性超级电容器,在功率密度为 0.099 W/cm³时,最高能量密度为 22 mW·h/cm³,经过 9000 次充放电循环后,电容保持率达 89.6%,扫描速率为 10 mV/s,在各种弯曲条件下(0°、90°、180°弯曲和 360°扭转),所有 CV 曲线几乎相互重叠,即使在 360°扭转位置也表现出理想的矩形行为。

纸基柔性电极材料具有轻量、多孔、高性能的特点^[29-30],可以定制或折叠成特定形状,纸张的高孔隙率使其适合用作超级电容器的支架,大的表面积可以提供电化学活性表面积,组装成柔性超级电容器可以满足特殊可穿戴设备的要求。OH 等^[31]介绍了一种基于单张纸制造超级电容器的简便技术,具有垂直分层电极的固态超级电容器在电流密度为 0.2 mA/cm²时具有 560.2 mF/cm²的面积电容,器件在最大弯曲(180°)时的电容保持率为 97.7%,弯曲半径为 2.0 cm 时经 1000 次以上的弯曲,电容保持率为 80.82%。同时,纸张的多孔结构允许电解质

通过纤维素纤维区域与沉积的活性物质发生反应。HUANG 等^[32]以功能化纤维素纸为电极,羧甲基纤维素凝胶为固体电解质,纤维素纸为隔膜,制备了全纸基固态超级电容器。在不同弯曲角度(0°、30°、60°、90°)下,超级电容器的 CV 曲线形状保持不变。

这种轻质、柔性的纸基超级电容器在柔性储能装置中具有巨大的潜力,为传统造纸工艺开发廉价、绿色、高性能全纸柔性电子产品开辟了一条新途径。

1.1.4 其他生物质基柔性电极材料

生物质材料广泛存在于自然之中,经过数千年的自然进化,生物体的微观结构不断得到改进和优化以更好地适应自然界,从而产生高效有序的传质和能量传递效果,其多样的结构与组分为生物质碳提供了丰富的模板^[33]。ZHANG 等^[34]制备了以海藻为碳源,细菌纤维素(BC)作为柔性基质的全生物质基柔性电极,组装的超级电容器能量密度和功率密度分别为 31.8 W·h/kg 和 1768.5 W/kg,在 10000 次循环后电容保持率为 94.5%,经过 0°、60°、90°和 120°不同角度弯曲后,比电容基本不变。ZHANG 等^[35]以雪莲为碳源,制备的柔性对称全固态超级电容器比电容(扫描速率 2 mV/s)为 129 F/g,在 10000 次循环后电容保持率 85%,在 0~20 mm 弯曲半径下(扫描速率 20 mV/s),CV 曲线呈矩形,比电容波动为 84~92 F/g,弯曲 100 次后,比电容变化不超过 10%。

而生物质碳的直接热裂解存在收缩严重的缺点,导致孔隙结构差,比表面积低,活性位点少,将生物质与其他材料复合可制备电化学性能优异的柔性电极材料。石墨烯具有独特的性质,包括高比表面积、卓越的电性能、优异的导热性和机械强度,是与生物质碳材料结合的潜在基体。CUI 等^[36]以玉米芯木质素为碳源,与还原氧化石墨烯(RGO)相结合,制备了柔性电极薄膜(PC/RGO)。PC250/RGO 薄膜(在 250 °C 下炭化的样品)在弯曲角度为 180°时,电容衰减仅为 4.2%。组装后的柔性超级电容器在 0.2 mA/cm²时的面积电容可达 324.5 mF/cm²,1000 次充放电循环(电流密度为 5 mA/cm²)后电容保持率为 91.8%。REN 等^[37]采用真空过滤法制备了还原氧化石墨烯(RGO)、木质素磺酸盐(LS)和碳微球(CM)为基体的柔性薄膜电极,作为超级电容器的高性能电极材料。复合膜电极在电流密度为 0.2 mA/cm²时的面积电容为 641 mF/cm²,远高于 RGO 膜的 117.9 mF/cm²,说明生物质材料复合石墨烯薄膜在制造柔性超级电容器电极方面具有很大的潜力。

生物质材料具有天然多孔结构,用作电极材料不仅有利于离子与电子的传输,并且易于实现杂原

子掺杂以提高电化学性能。BAI 等^[38]以生物质魔芋/聚丙烯腈复合材料为原料和氮源, 合成了氮掺杂多孔碳, 所制备的柔性超级电容器弯曲到不同角度(0°、45°、90°、135°、180°), CV 曲线无明显差异, 经过 2000 次弯曲-释放循环, 电容保持率为 91%。LU 等^[39]利用芒果籽废料为前驱体、合成 N/O 共掺杂多孔碳为阳极, 制备柔性全固态非对称超级电容器, 其能量密度为 33.65 W·h/kg, 功率密度为 187.5 W/kg, 在 10000 次循环后电容保持率为 80%, 弯曲 150 次后, 比电容从初始的 77 F/g 降到 59.5 F/g。

对比以上几种生物质电极材料, 木材作为地球上最丰富的可再生生物质, 具有成本低、机械强度高、孔隙结构丰富, 但天然木结构可控性差, 在直接炭化条件下容易产生无序导电碳结构, 通过改性处理和结构设计, 可以扬长避短, 增强其柔韧性和电化学性能; 纤维素凝胶和纸因其高孔隙率、良好的力学性能、高柔韧性在柔性储能装置中发展比较成熟, 可以实现初步应用; 而其他生物质材料种类繁多, 来源广泛。合理开发和利用天然生物质和废弃生物质资源以制备柔性储能材料, 不仅可以实现生物质的价值化利用, 且有利于缓解由于化石能源使用带来的资源短缺和环境污染问题, 因此, 生物质材料成为柔性超级电容器电极材料的研究热点。

1.2 生物质基柔性膜

隔膜作为柔性超级电容器的关键部分之一, 主要起到隔离正负极和提供离子迁移通道的作用。超级电容器隔膜主要有合成高分子聚合物隔膜、无纺布隔膜、纤维素纸隔膜和生物隔膜四大类。本节集中阐述在纤维素纸隔膜和生物隔膜领域的研究。

1.2.1 纤维素纸隔膜

纤维素纸隔膜在成纸过程中纤维之间形成立体网状结构, 使其具有较高的机械强度^[40]。FANG 等^[41]以纤维素纸为隔膜, 通过将氧化还原核胶质固定在碳纳米管(CNTs)上, 并与细菌纤维素(BC)纳米纤维交织成可拉伸的无纺布多孔膜, 组装的固态非对称超级电容器具有优异的弯曲性, 在弯曲角度为 45°、90°、180°时, 电容保持率分别为 99.6%、99.3%和 97.4%; 在 10 A/g 电流密度下, 10000 次循环后电容保持率为 82.4%。刘宁等^[42]通过对天丝短切纤维进行打浆处理, 并结合湿法成型技术制备了原纤化天丝隔膜, 当打浆转数为 250000 r/min、隔膜厚度为 26.0 μm 时, 隔膜的抗张强度达 554 N/m。

1.2.2 生物隔膜

生物隔膜具有绿色环保、来源广泛的优点。YU 等^[43]利用天然柔性蛋壳膜(ESM)制备了一种用于超级电容器的隔膜, 机械强度最大为(6.59±0.48) MPa,

且吸水性和溶胀性均较低(<10%), ESM 电容器 10000 次循环后电容保持率为 92%。PENG 等^[44]用纤维素水凝胶作隔膜, 将木质素磺酸盐/多壁碳纳米管分散体系与硝酸混合(记为 Lig/SWCNT_{HNO₃}), 以 Lig/SWCNT_{HNO₃} 压敏水凝胶为电极, 纤维素水凝胶为电解质分离器, 组装全固态柔性超级电容器, 在 150°的弯曲角度下, 电化学性能几乎不变, 90°弯曲 1000 次循环后电容保持率为 98%, 这种优异的柔韧性主要归功于 Lig/SWCNT_{HNO₃} 和纤维素凝胶隔膜优异的机械稳定性。ZHANG 等^[45]采用水热处理后的醋酸锰浸泡竹浆, 经吸滤后制成纸张, 再直接炭化, 制备分级多孔的碳纤维膜, PCF-30 薄膜(MnC₄H₆O₄与 H₂O 的质量比 30:50)可折叠成纸飞机, 弯曲 60°、120°、180°对 CV 曲线几乎没有影响, 电容没有变化。

但生物质材料同时存在材质不均匀、工业化生产难的问题, 如何全面有效地利用生物质仍然具有挑战性。ZHANG 等^[46]报道了以蛋壳膜为隔膜, 蛋壳和蛋清/蛋黄用于构建电极, 蛋清/蛋黄作凝胶状固态电解质, 制备了全鸡蛋材质的柔性全固态超级电容器, 在平坦、弯曲和扭转情况下, CV 曲线均无畸变, 比电容保持不变。

纤维素纸隔膜孔隙率高, 厚度小, 具有良好的稳定性, 通过表面改性可以进一步调控纤维素纸隔膜的孔径分布, 应用价值较高, 可以满足柔性超级电容器的需求; 生物隔膜是经过自然选择的, 自身拥有良好的结构, 通过利用纳米加工技术或化学方法, 控制生物隔膜孔径的大小和分布。另一方面, 天然生物膜普遍较厚, 可以采用激光剥离、化学刻蚀和表面修饰等方法薄化, 但需要注意其稳定性, 以期实现在资源最大化利用的同时获得高性能。

2 生物质基柔性超级电容器的组装方式

超级电容器的构型对整体性能和应用领域有很大影响。根据柔性超级电容器的应用前景和需求, 研究人员开发了多种类型的柔性超级电容器, 如叠层型(三明治型)、叉指型(微型叉指化)、纤维型(线型)柔性超级电容器^[47]。

2.1 叠层型(三明治型)

叠层型柔性超级电容器的电极为平面型结构, 图 3 为叠层型柔性固态超级电容器的结构示意图, 这类柔性超级电容器的结构简单, 将正负两电极用隔膜隔开, 然后在电极之间填充相应的电解质, 易于制造和随后封装。由于隔膜的存在, 叠层型柔性超级电容器在弯曲、折叠、扭转等机械变形的过程中, 不易出现器件短路的情况。电解质为固体或凝

胶时,不需要分离器,因为电解质本身可以防止短路^[48]。此外,叠层型超级电容器电极可以通过叠加多个电极和电解质层来增加电化学活性材料的负载量,因而其能量密度较高,在一定弯曲变形场合,如可穿戴设备、柔性电子产品中应用。

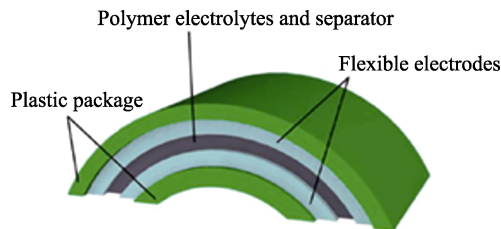


图 3 叠层型柔性固态超级电容器的结构示意图^[49]

Fig. 3 Schematic diagram of laminated flexible solid-state supercapacitor^[49]

LI 等^[50]用 2 片还原氧化石墨烯涂层棉织物电极和 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PVA}$ 凝胶电解质组装柔性三明治结构 (FSS) 超级电容器, FSS 比电容为 464 F/g (电流密度为 0.25 A/g), 1000 次充放电循环后电容保持率为 91.6%, 在 0° 和 180° 时 CV 曲线只有微小的间隙。ZHANG 等^[51]采用原位冰模板策略, 通过冷冻干燥 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基水膜, 制备了独立、柔性三维多孔 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{碳纳米管}$ 薄膜 (3D-PMCF), 克服了堆叠带来的延长离子传输路径问题, 3D-PMCF 在电流密度为 10 A/g 时, 循环 10000 次后电容保持率为 95.9%, 弯曲、滚动甚至重复折叠下仍能保持良好的完整性。YANG 等^[52]对煤焦油沥青进行催化活化合成了层叠石墨状多孔碳 (LGPC), 用 2 个相同的 LGPC 电极和 PVA/KOH 固体电解质堆叠为三明治型, 制备了对称全固态超级电容器, 在 90° 和 180° 弯曲时, 其 CV 曲线与 0° 几乎相同。

2.2 叉指型 (微型叉指化)

叉指型柔性超级电容器相比于传统的叠层型结构具有许多优势, 通过调控叉指型电极的间隙, 降低超级电容器的离子传输电阻^[53]。TORVI 等^[54]在正硅酸四乙酯交联聚乙烯醇 (PVA) 中加入适量吡咯, 制备的导电柔性纳米复合膜切成条状 (指状), 然后在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 衬底上排列成叉指电极结构, 将 PVA- H_2SO_4 制备的聚合物凝胶电解质滴铸在微电极之间, 然后用铁盒与另一块 PET 片层密封, 组装了叉指型超级电容器在电流密度 0.05 A/g 时比电容为 51.42 F/g, 比三明治型超级电容器 (25.49 F/g) 提高了 1 倍多。

叉指型的平面结构中, 两电极相互交叉间隔分布在同一个柔性绝缘的基底上, 中间的间隙用电解质填充, 最后上层用相同的柔性绝缘基底塑封, 图 4 为叉指型柔性超级电容器构型。叉指型柔性电极

同功能性的器件和材料集成使用, 可以拓展微储能器件的应用范围, 但是单个器件的能量密度过低, 多个叉指型柔性超级电容器在同一个平面内串联可以扩大器件的工作电压。叉指型电极可以通过印刷、激光刻蚀、3D 打印、压膜和光刻等工艺制备^[55-57]。



Flexible interdigital supercapacitor

图 4 微型叉指化柔性超级电容器的结构示意图^[58]

Fig. 4 Schematic diagram of micro-interdigitated flexible supercapacitor^[58]

NIU 等^[59]利用二氧化碳激光将得到的氮掺杂碳/聚丙烯腈纳米线阵列自支撑复合网格切割成叉指电极, 柔性自支撑叉指固体超级电容器折叠 10000 次后, 电容保持率仍高达 94%。LIU 等^[60]将脱木质素木材激光切割, 组装成叉指型电极, 在弯曲 180° 下仍能保持 97% 的初始电容, 10000 次折叠后电容保持率为 74%。NIU 等^[61]利用二氧化碳激光将木基碳管泡沫膜切割成叉指电极, 并将凝胶电解质滴涂在叉指型电极上, 组装成木基碳管叉指型固体柔性超级电容器, 其表现出良好的柔韧性和折叠耐久性: 经过 10000 次折叠循环后, 电容保持率约为 116%, 但聚乙烯醇凝胶电解质与木基碳管之间的折叠会引起的界面脱黏, 从而导致叉指型柔性固体超级电容器的电化学性能下降。KIM 等^[62]将石蜡打印在金纸表面一侧的整个区域, 石蜡的电极图案印在金纸表面的另一侧, 制备了金纸叉指电极, 将集成的多对叉指电极平行组合为超薄超级电容器, 折叠角度为 180° 时电容保持率为 85%, 在 3000 次弯曲循环 (弯曲半径为 1.0 cm) 后电容保持率为 86%。FANG 等^[63]以二水合乙酸锌为金属源, 姜黄素为配体, 采用无蚀刻工艺, 以尿素为氮源, 合成了以氮掺杂碳纳米片 (H-NCNs) 为前体的 Zn-bioMOF。得到的手风琴状 H-NCNs 具有多孔网络结构, 在电流密度为 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 组装的柔性叉指型固体超级电容器具有 $42 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 的面积电容, 不同弯曲角度 (30° 、 60° 、 90°) 下的 CV 曲线高度重合。

2.3 纤维型 (线型)

纤维型超级电容器作为一种典型的一维柔性能量储存器件, 具有纺织纤维的可纺可织的特点, 可以通过串并联提高其输出电压或比电容, 或者同一些功能性材料集成, 用于多曲面结构, 在智能可穿戴领域具有广泛的应用潜力^[64]。纤维型柔性超级电容器主要有平行式、缠绕式和同轴式 3 种结构类型, 见图 5。

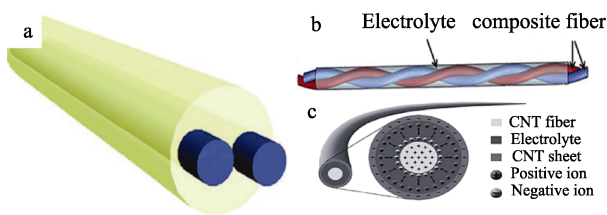


图 5 纤维型(线型)柔性超级电容器的结构示意图: 平行式结构(a); 缠绕式结构(b); 同轴式结构(c)^[65]

Fig. 5 Schematic diagrams of fiber type (linear) flexible supercapacitor: Parallel structure (a); Winding structure (b); Coaxial structure (c)^[65]

平行式结构的纤维型柔性超级电容器是将两段电极平行放置, 中间用隔膜或者固态凝胶电解质间隔, 然后封装而成。YANG 等^[66]将两段同等长度的 MXene/rGO 纤维用 PVA/H₃PO₄ 凝胶电解质浸泡, 然后平行放置, 组装成平行结构的纤维型柔性超级电容器, 不同弯曲状态下(0°、45°、135°、180°)其表现出几乎相同的充放电行为, 经过 1000 次弯曲循环后, 在电流为 2 μA 时电容仍然保持 80%。WANG 等^[67]采用湿纺丝技术设计并组装了平行式和缠绕式纤维型超级电容器, 在 10000 次恒流充放电循环后的 CV 曲线形状与原始曲线相似, 平行式结构的纤维型柔性超级电容器由于器件结构简单, 具有更好的循环稳定性。

缠绕式结构的纤维型柔性超级电容器是将表面带有凝胶电解质或者阻隔膜的两电极缠绕, 然后封装进柔性塑胶管内。但缠绕结构两个光纤电极可能发生直接接触, 引起严重的漏电流甚至短路。JIA 等^[68]将两个聚乙烯醇/氢氧化钾(PVA/KOH)水凝胶包裹在海胆状 NiCo₂O₄ 纳米材料中, 扭曲在一起形成了一个完整的超级电容器, 在 1000 次充放电循环后仍保持 88.23% 的电容, 在 4 次损伤/愈合循环后仍保持 82.19% 的电容。PU 等^[69]设计了一种三维氮掺杂碳纳米管结构@碳纳米管(N-CNT@CNT)纤维型电极, 通过扭曲 N-CNT@CNT 纤维和 Zn NSs@CNT 纤维(在碳纳米管纤维上电沉积 Zn 纳米片)电极组装的准固态纤维型锌离子混合超级电容器具有 5.18 μW·h/cm² 的高能量密度, 在电流密度为 1.42 mA/cm²、0°~180° 的不同弯曲角度下, 恒流充放电曲线没有明显变化。

同轴式结构的纤维型柔性超级电容器是通过在单根电极的表面制备环状结构的另一根电极, 中间用固态凝胶电解质隔开, 最后封装进柔性塑胶管内。与平行式和缠绕式相比, 同轴式结构正负极距离更近、比电容和材料利用率更高。目前, 同轴纤维型电极材料组装的主要难点是如何制造壳类结构。LI 等^[70]提出了一种简单的电沉积和蚀刻方法来制备壳

状微米中空聚吡咯套筒电极, 并组装了一种新型的同轴光纤(SC)。采用固体电解质设计的器件具有 2.44 F/cm³ 的体积电容, 比扭曲光纤的体积电容(0.41 F/cm³)高 4.95 倍, 弯曲 2000 次后的归一化电容(C/C₀)没有减少。CAO 等^[71]采用简单的水热法制备了一种 Mn、Ni 共取代的 Co 碳酸盐氢氧化物纳米针阵列柔性同轴纤维型不对称超级电容器, 比电容 96.13 F/g (电流密度为 1 A/g), 在不同变形位置(45°、90°、135°、180°和 360°扭曲), CV 曲线基本重合。CAO 等^[72]采用原位静电纺丝聚丙烯腈(PAN)纳米纤维作为纤维电极的分离器, 制备了抗折叠的同轴光纤(FSC), 其有效地避免了高度局部拉伸、压缩和折叠的短路风险, 180°折叠 1000 次后 CV 曲线基本不变。

3 结束语与展望

随着智能可穿戴设备的加速迭代, 造成了大量不可降解的电子垃圾, 污染生态和环境。生物质材料作为一种绿色、廉价、环保的资源, 为柔性超级电容器的制造提供了新的思路, 也顺应了国家提出的“碳达峰、碳中和”的战略目标。

本文以柔性超级电容器的构筑为导向, 以生物质材料为研究对象, 围绕柔性超级电容器的组成与构型, 综述了近年来生物质基柔性电极材料、隔膜以及柔性超级电容器的组装方式。尽管生物质材料在储能领域已经取得一些成就, 但由于生物质材料种类繁多, 材质不均匀等问题, 在实际研究和应用中仍存在一些挑战。在今后对生物质材料用于柔性超级电容器研究中, 着重从以下几方面入手:

(1) 有效调控生物质炭材料的孔隙结构。例如: 通过活化, 微孔数量增多但介孔数量骤减, 会急剧弱化离子的扩散和传递效率, 致使超级电容器能量密度较低, 难以满足实际应用, 寻找可控的改性方法对生物质材料孔隙结构进行优化, 使其性能更优。

(2) 平衡赝电容材料与双层电容材料的比例, 在提高电容的同时, 改善赝电容材料循环性能差的缺点。

(3) 通过系统设计界面结构, 并结合喷涂、静电纺丝、3D 打印等现代加工技术, 促进生物质基柔性超级电容器投入实际应用。

此外, 柔性器件作为一种新兴的技术, 已经受到了广泛关注。相比传统刚性器件, 柔性器件轻薄、易弯曲、便携, 可以灵活适应不同形状和需求, 并将逐渐渗透到更多的应用领域。目前, 柔性超级电容器已经在可穿戴设备领域得以应用。随着技术的发展, 柔性传感器、柔性电池、柔性光伏器件也将

为医疗、智能家居、汽车等领域带来更多创新。另外，由于需要经受多次弯折和拉伸等变形，柔性器件的可靠性和稳定性是其发展的重要因素。未来应致力于解决柔性器件的寿命问题，并完善材料和器件结构使其更加稳定可靠。

参考文献:

- [1] LI Y M (李艳梅), HAO G D (郝国栋), CUI P (崔平), *et al.* Research progress of electrode materials for supercapacitors[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2020, 37(1): 17-33.
- [2] BAI Y, ZHAO W, BI S, *et al.* Preparation and application of cellulose gel in flexible supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 42: 103058.
- [3] 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.
- [4] XU J, LEI J, MING N, *et al.* Rational design of wood-structured thick electrode for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(35): 2204426.
- [5] HUANG J, ZHAO B, LIU T, *et al.* Wood-derived materials for advanced electrochemical energy storage devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(31): 1902255.
- [6] SHAN X, WU J, ZHANG X, *et al.* Wood for application in electrochemical energy storage devices[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(12): 100654.
- [7] LIU F, GAO Y, ZHANG C, *et al.* Highly microporous carbon with nitrogen-doping derived from natural biowaste for high-performance flexible solid-state supercapacitor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 548: 322-332.
- [8] PENG Z, ZHONG W. Facile preparation of an excellent mechanical property electroactive biopolymer-based conductive composite film and self-enhancing cellulose hydrogel to construct a high-performance wearable supercapacitor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(21): 7879-7891.
- [9] POORNIMA B H, VIJAYAKUMAR T. Hydrothermal synthesis of Boron-doped porous carbon from *Azadirachta Indica* wood for supercapacitor application[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 145: 109953.
- [10] JIA D, YU X, TAN H, *et al.* Hierarchical porous carbon with ordered straight micro-channels templated by continuous filament glass fiber arrays for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(4): 1516-1525.
- [11] ZHANG S, WU C, WU W, *et al.* High performance flexible supercapacitors based on porous wood carbon slices derived from Chinese fir wood scraps[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 424: 1-7.
- [12] ZHANG W, WANG B, SUN J, *et al.* Hive-inspired multifunctional wood-nanotechnology-derived membranes with a double-layer conductive network structure for flexible electronics[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(4): 2101727.
- [13] RAO Y, YUAN M, LUO F, *et al.* One-step laser fabrication of phosphorus-doped porous graphene electrodes for high-performance flexible microsupercapacitor[J]. *Carbon*, 2021, 180: 56-66.
- [14] SHI Q, CHENG W. Free-standing 2D nano assemblies[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(2): 1902301.
- [15] ZHANG W, YIN J, WANG C, *et al.* Lignin derived porous carbons: Synthesis methods and supercapacitor applications[J]. *Small Methods*, 2021, 5(11): 2100896.
- [16] XU B, ZHANG H, MEI H, *et al.* Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 420: 213438.
- [17] LYU S, FU F, WANG S, *et al.* Novel wood-based all-solid-state flexible supercapacitors fabricated with a natural porous wood slice and polypyrrole[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(4): 2813-2818.
- [18] LIU L, JI Z, ZHAO S, *et al.* Wood-based self-supporting flexible electrode materials for energy storage applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(10): 6172-6179.
- [19] ZHU G, WEN H, MA M, *et al.* A self-supported hierarchical Co-MOF as a supercapacitor electrode with ultrahigh areal capacitance and excellent rate performance[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(74): 10499-10502.
- [20] LUO M, ZHANG D, YANG K, *et al.* A flexible vertical-section wood/MXene electrode with excellent performance fabricated by building a highly accessible bonding interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(35): 40460-40468.
- [21] ZHANG D, YANG K, ZHANG T, *et al.* A facile "thick to thin" strategy for integrating high volumetric energy density and excellent flexibility into MXene/wood free-standing electrode for supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141733.
- [22] KÜHN S, SIEVERS J, STOPPA A, *et al.* Gel-in-gel materials-cell-instructive multiphasic gel-in-gel materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(26): 2070171.
- [23] ZHANG X, ZHAO J, HE X, *et al.* Mechanically robust and highly compressible electrochemical supercapacitors from nitrogen-doped carbon aerogels[J]. *Carbon*, 2018, 127: 236-244.
- [24] DE LIMA G G, FERREIRA B D, MATOS M, *et al.* Effect of cellulose size-concentration on the structure of polyvinyl alcohol hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 245: 116612.
- [25] ZHANG X, ZHAO J, XIA T, *et al.* Hollow polypyrrole/cellulose hydrogels for high-performance flexible supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 31: 135-145.
- [26] QIU X, WANG S, CHEN S. The self-assembly of dialdehyde-cellulose-nanofiber-based hydrogels with high compression resilience[J]. *Cellulose*, 2022, 29(10): 5645-5658.
- [27] YUN T G, KIM D, KIM S M, *et al.* Mulberry paper-based supercapacitor exhibiting high mechanical and chemical toughness for large-scale energy storage applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(21): 1800064.
- [28] SUNDRIYAL P, BHATTACHARYA S. Inkjet-printed electrodes on A4 paper substrates for low-cost, disposable, and flexible asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(44): 38507-38521.
- [29] LYU H, PAN Q, SONG Y, *et al.* A review on nano-/micro structured materials constructed by electrochemical technologies for supercapacitors[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(9): 1-56.
- [30] XIE L, SU F, XIE L, *et al.* Effect of pore structure and doping species on charge storage mechanisms in porous carbon-based supercapacitors[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(9): 2610-2634.
- [31] OH I H, LEE S M, KIM Y W, *et al.* Hydrophobic-barrier-assisted formation of vertically layered capacitive electrodes within a single sheet of paper[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(48): 27672-27683.
- [32] HUANG Q, YANG Y, CHEN R, *et al.* High performance fully paper-based all-solid-state supercapacitor fabricated by a papermaking process with silver nanoparticles and reduced graphene oxide-modified pulp fibers[J]. *EcoMat*, 2021, 3(1): e12076.
- [33] YANG S, DAI J, YU Z, *et al.* Tailoring passivation molecular structures for extremely small open-circuit voltage loss in perovskite solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(14): 5781-5787.
- [34] ZHANG W, ZHANG R, SHI M, *et al.* Hierarchical polygon Co₃O₄ flakes/N, O-dual doped porous carbon frameworks for flexible hybrid supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 424: 140631.
- [35] ZHANG X, ZHAO M, CHEN Z, *et al.* The application of biomass-based carbon materials in flexible all-solid supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(19): 15422-15432.

- [36] CUI L, YANG Y, CHENG C, *et al.* Corn cob lignin-based porous carbon modified reduced graphene oxide film for flexible supercapacitor electrode[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2019, 39(5): 343-359.
- [37] REN R, ZHONG Y, FAN Y. A high-performance electrode based on reduced graphene oxide/lignosulfonate/carbon microspheres film for flexible supercapacitors[J]. *BioResources*, 2022, 17(1): 1729-1744.
- [38] BAI Q, LI H, ZHANG L, *et al.* Flexible solid-state supercapacitors derived from biomass konjac/polyacrylonitrile-based nitrogen-doped porous carbon[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(50): 55913-55925.
- [39] LU S, YANG W, ZHOU M, *et al.* Nitrogen- and oxygen-doped carbon with abundant micropores derived from biomass waste for all-solid-state flexible supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 610: 1088-1099.
- [40] LIN K Y (林旷野), LIU W (刘文), CHEN X F (陈雪峰). Supercapacitor diaphragm and its research progress[J]. *China Paper Making (中国造纸)*, 2018, 37(12): 67-73.
- [41] FANG D, ZHOU J, SHENG L, *et al.* Juglone bonded carbon nanotubes interweaving cellulose nanofibers as self-standing membrane electrodes for flexible high energy supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125325.
- [42] LIU N (刘宁), LI Y X (李雅欣), LONG J (龙金), *et al.* Preparation and properties of fibrillated tencel membrane for supercapacitors[J]. *China Paper Making (中国造纸)*, 2022, 41(6): 1-7.
- [43] YU H, TANG Q, WU J, *et al.* Using eggshell membrane as a separator in supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 206: 463-468.
- [44] PENG Z, ZOU Y, XU S, *et al.* High-performance biomass-based flexible solid-state supercapacitor constructed of pressure-sensitive lignin-based and cellulose hydrogels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 22190-22200.
- [45] ZHANG Y, HUI S, LIN X, *et al.* Novel effective strategy for high-performance biomass-based super-flexible hierarchically porous carbon fibrous film electrode for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 883: 160713.
- [46] ZHANG Y, HE J, GAO Z, *et al.* Converting eggs to flexible, all-solid supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 104045.
- [47] XING J H, TAO P, WU Z M, *et al.* Nanocellulose-graphene composites: A promising nanomaterial for flexible supercapacitors[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 207: 447-459.
- [48] KEUM K, KIM J W, HONG S Y, *et al.* Flexible/stretchable supercapacitors with novel functionality for wearable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(51): 2002180.
- [49] 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: 2160-2181.
- [50] LI Y, ZHANG Y, ZHANG H, *et al.* A facile approach to prepare a flexible sandwich-structured supercapacitor with rGO-coated cotton fabric as electrodes[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(8): 4180-4189.
- [51] ZHANG P, ZHU Q, SOOMRO R A, *et al.* *In situ* ice template approach to fabricate 3D flexible MXene film-based electrode for high performance supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000922.
- [52] YANG Y, WANG J, ZUO P, *et al.* Layer-stacked graphite-like porous carbon for flexible all-solid-state supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130609.
- [53] ORANGI J, HAMADE F, DAVIS V A, *et al.* 3D printing of additive-free 2D $Ti_3C_2T_x$ (MXene) ink for fabrication of micro-supercapacitors with ultra-high energy densities[J]. *ACS Nano*, 2019, 14(1): 640-650.
- [54] TORVI A I, MUNAVALLI B B, NAIK S R, *et al.* Scalable fabrication of a flexible interdigital micro-supercapacitor device by *in-situ* polymerization of pyrrole into hybrid PVA-TEOS membrane[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 282: 469-479.
- [55] XU S K, DALL'AGNESE Y, WEI G D, *et al.* Screen-printable microscale hybrid device based on MXene and layered double hydroxide electrodes for powering force sensors[J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 479-488.
- [56] XIAO H, WU Z S, CHEN L, *et al.* One-step device fabrication of phosphorene and graphene interdigital micro-supercapacitors with high energy density[J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 7284-7292.
- [57] WANG J H, LI F, ZHU F, *et al.* Recent progress in micro-supercapacitor design integration, and functionalization[J]. *Small Methods*, 2019, 3: 1800367.
- [58] ZHANG S, HUANG Y, RUAN Y, *et al.* Electrostatic self-assembly of citrus based carbon nanosheets and MXene: Flexible film electrodes and patterned interdigital electrodes for all-solid supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 58: 106392.
- [59] NIU Q, FENG Z, GAO K, *et al.* A composite mesh of N-doped carbon/polyaniline nanowire arrays for a flexible self-supporting interdigital solid supercapacitor[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2021, 50(7): 4222-4229.
- [60] LIU L, JI Z, ZHAO S, *et al.* Wood-based self-supporting flexible electrode materials for energy storage applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(10): 6172-6179.
- [61] NIU Q, TANG Q, SUN X, *et al.* Wood-based carbon tubes with low-tortuosity and open tubular structure for energy storage application[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(8): 5154-5166.
- [62] KIM Y W, OH I H, CHANG S T. Vertically layered multi-pair interdigital electrodes within a single sheet of paper for high energy density[J]. *Batteries & Supercaps*, 2023, 6(2): e202200407.
- [63] FANG H, BIAN H, ZHANG H, *et al.* Hierarchical porous nitrogen-doped carbon nanosheets derived from zinc-based bioMOF as flexible supercapacitor electrode[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 614: 156154.
- [64] ZHENG X H (郑贤宏), HU Q L (胡侨乐), NIE W Q (聂文琪), *et al.* Advances in flexible fiber-shaped supercapacitors[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2393-2403.
- [65] CHEN D, JIANG K, HUANG T, *et al.* Recent advances in fiber supercapacitors: Materials, device configurations, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(5): 1901806.
- [66] YANG Q, XU Z, FANG B, *et al.* MXene/graphene hybrid fibers for high performance flexible supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(42): 22113-22119.
- [67] WANG Q, TIAN X, GAO Q, *et al.* Diversified constructions and electrochemical cycling stability of metal oxide fiber supercapacitors[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 909-917.
- [68] JIA R, LI L, AI Y, *et al.* Self-healable wire-shaped supercapacitors with two twisted $NiCo_2O_4$ coated polyvinyl alcohol hydrogel fibers[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(2): 254-262.
- [69] PU J, CAO Q, GAO Y, *et al.* Ultrafast-charging quasi-solid-state fiber-shaped zinc-ion hybrid supercapacitors with superior flexibility[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(32): 17292-17299.
- [70] LI L, LOU Z, CHEN D, *et al.* Hollow polypyrrole sleeve based coaxial fiber supercapacitors for wearable integrated photosensing system[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(8): 1800115.
- [71] CAO X, LIU Y, ZHONG Y, *et al.* Flexible coaxial fiber-shaped asymmetric supercapacitors based on manganese, nickel co-substituted cobalt carbonate hydroxides[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(4): 1837-1848.
- [72] CAO Y, ZHANG H, ZHANG Y, *et al.* Epitaxial nanofiber separator enabling folding-resistant coaxial fiber-supercapacitor module[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 49: 102-110.