

PPy@FeOOH/CFs 纸基柔性电极的原位制备与性能研究



作者简介：窦天佑先生，在读硕士研究生；主要从事纸基功能材料与器件等方面的研究。

窦天佑 钱学仁* 安显慧

(东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江哈尔滨, 150040)

摘要：本研究以纤维素纤维 (CFs) 为基底，通过两步原位沉积法，先后在 CFs 基底上沉积了羟基氧化铁 (FeOOH) 和聚吡咯 (PPy) 制得 PPy@FeOOH/CFs 纸基柔性电极材料 (PFC)，通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 及 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 等对纸基柔性电极材料进行了表征，表明 PFC 成功制备。在 0.6 mol/L 的 H_2SO_4 中，通过循环伏安法 (CV)、恒流充放电 (GCD) 和电化学阻抗谱 (EIS) 对制备的 PFC 电化学性能进行测试。发现相较于 PPy@CFs，PFC 拥有更快的电子转移和离子扩散速度以及更高的电化学储能性能。其中以添加量 3 mmol 的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 作为铁源生成的 PFC-3 在 1.0 A/g 电流密度下的质量比电容为 357.8 F/g，高于同等条件下 PPy@CFs 的比电容 219.3 F/g，具有更优异的电化学性能，此外 PFC-3 在电流密度为 4.0 A/g 时质量比电容为 0.5 A/g 时的 47.47%，而电流密度为 4.0 A/g 时，PPy@CFs 质量比电容仅为 0.5 A/g 时的 29.57%，PFC-3 表现出更好的倍率性能和应用潜力。

关键词：纸基电极；原位沉积法；羟基氧化铁；聚吡咯

中图分类号：TS76 文献标识码：A DOI: 10.11980/j.issn.0254-508X.2021.05.001

Study on *In Situ* Preparation and Performance of PPy@FeOOH/CFs Paper-based Flexible Electrode

DOU Tianyou QIAN Xueren* AN Xianhui

(Key Lab of Bio-based Materials Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin, Heilongjiang Province, 150040)

(*E-mail: qianxueren@aliyun.com)

Abstract: Using cellulose fibers (CFs) as the substrate, PPy@FeOOH/CFs (PFC) flexible paper-based electrode material was prepared by two-step *in situ* deposition of FeOOH and polypyrrole (PPy) successively on the CFs substrate. The paper-based electrode was characterized by SEM, XRD, FT-IR and XPS, which proved PFC was successfully prepared. The electrochemical performances of the PFC paper-based electrode in 0.6 mol/L H_2SO_4 aqueous solution were measured by Cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that PFC had faster migration of electrons and diffusion of ions as well as higher electrochemical energy storage performance compared with PPy@CFs. When the current density was 1.0 A/g, the specific capacitance of PFC prepared with 3 mmol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ as the iron source was 357.8 F/g, which was higher than 219.3 F/g of PPy@CFs, indicating PFC-3 had better electrochemical performance and greater application potential in flexible energy storage devices. In addition, the mass ratio capacitance of PFC-3 at 4.0 A/g current density was 47.47% of 0.5 A/g, while PPy@CFs was only 29.57% of 0.5 A/g at 4.0 A/g current density. PFC-3 showed better electrochemical performance and application potential.

Key words: paper-based electrode; *in situ* deposition; FeOOH; polypyrrole

超级电容器 (SCs) 作为现代社会应用广泛的储能装置代表之一，既保留了传统介质电容器循环寿命长、充电时间短的优点，又融合可充电电池功率密度高的优点，是很有前景的储能和转换材料之一。根据储能机理可以分为以碳材料为代表的双电层电容器 (EDLC) 和电极表面可以进行快速可逆氧化还原反应

的赝电容器 (PC)。近年因柔性展示、电子纺织品、人造电子皮肤、分布式传感器等便携式柔性电子设备

收稿日期：2021-01-03 (修改稿)

基金项目：国家自然科学基金资助项目 (编号：31770620)。

*通信作者：钱学仁，教授，博士生导师；主要从事生物质资源高效转化与利用、功能纸与功能材料等方面的研究。

受到广泛关注, 具有高效、灵活、稳定等特点的柔性 SCs 成为了新的研究热点^[1]。

为了制备出质量轻、成本低、能量密度大、机械强度高的电极, 最常采用的方法是将碳材料与赝容性的过渡金属氧化物/氢氧化物和导电聚合物等材料复合^[2]。然而高比表面积的介孔碳材料柔性不佳且因为电容主要来自双电层电容, 存在功率密度小的缺点。作为拥有高功率密度赝电容的过渡金属氧化物(如钌氧化物和钴氧化物)因成本较高限制了其广泛的应用。铁基电极材料因其极大的自然丰度、低成本和环境友好性在电容器电极材料应用中具有前景, 其中 Fe_3O_4 ^[3]、 Fe_2O_3 ^[4] 被广泛研究报道。最近发现铁的羟基氧化物与铁氧化物相比拥有较低的晶格焓、与铁氧化物不同的离子交换能力和分层结构^[5], 且拥有排列丰富的表面羟基。这些特征使得羟基氧化铁(FeOOH) 具备良好电化学活性的同时, 可能与同样具有极高自然丰度和低成本的纤维素纤维产生很好的界面结合, 在保持纤维素纤维(CFs)原有优异柔性的同时, 赋予 CFs 基底新的功能^[6]。而 CFs 作为基底材料有较轻的质量, 有利于整体装置的轻量化, 实现高能量密度。且作为基底可以改善活性物质的分散, 增大其比表面积。此外 CFs 易润胀的特性, 有利于电解液的充分浸润, 其丰富、廉价和可再生的特点, 提供了大规模生产的可能。

之前对 CFs 自支撑柔性电极的研究多通过浸渍、滴涂、喷雾、印刷等物理方式与混合有黏合剂的电化学活性浆料复合^[7-8]。由于乙炔黑、导电炭黑等导电剂以及聚偏氟乙烯(PVDF)、丙烯腈多元共聚物(LA133)等非导电性黏合剂的引入, 导致电极材料功率密度、使用寿命和柔韧性降低^[9], 且在复合过程中容易混入杂质造成电化学活性物质与基底结合得不紧密, 产生额外的界面电阻, 容易脱落。

为此, 本研究从 CFs 优异的润湿性角度出发, 通过两步原位沉积法在其表面生长电化学活性材料, 制备过程简易且不引入导电剂、非导电性黏合剂和表面活性剂。原位沉积的 FeOOH 与 CFs 基底之间具有良好的结合强度, 能够很大程度地保持 CFs 本身的柔性、良好的界面接触性和纸张强度, 形成稳定的复合纤维, 但 FeOOH 较差的导电性使其单独与 CFs 复合后无法表现良好的电容特性, 需要进一步提升导电性后才可作为电极材料。而导电聚合物具备高导电性且易于与多种基底结合^[10], Chen 等人^[11]、宋豪等人^[12]通过原位化学聚合在纤维上沉积聚苯胺(PANI)赋予了纤维导电性, 与之相似, 吡咯同样可在纤维上聚合

生成高导电性的聚吡咯(PPy)^[13], 通过 PPy 对 FeOOH/CFs 复合纤维的包覆, 有望克服 FeOOH 电导率低、循环稳定性差等缺点^[14], 并抑制纤维素在电解液中的润胀。而 FeOOH 在 CFs 表面的沉积可以实现协同效应, 改善 PPy 的形貌, 降低 PPy 与纤维素纤维的界面电阻, 加快离子传递, 实现更高的赝电容效应^[15]。

1 实验

1.1 材料与试剂

纤维素纤维(CFs)由牡丹江恒丰纸业股份有限公司提供, 为加拿大商品漂白硫酸盐针叶木浆, 打浆至 35°SR 备用。六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 购自阿拉丁试剂(上海)有限公司; 七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 购自上海易恩化学技术有限公司; 无水 CH_3COONa , 购自天津光复精细化工研究所; 吡咯(Py), 购自上海麦克林生化科技有限公司。以上化学试剂均为分析级, 未进一步纯化直接使用。

1.2 PPy@FeOOH/CFs 纸基柔性电极材料(PFC)的制备

PFC 的制备过程如图 1 所示。首先采用原位化学沉积法制备 FeOOH/CFs 复合纤维: 称取 2 g CFs (绝干质量) 加入 500 mL 的三口烧瓶中, 然后向三口烧瓶中加入 200 mL 水, 置于 40°C 恒温水浴锅中, 以 200 r/min 的转速持续搅拌 30 min 至浆料完全分散。接着分别称取 1、2、3、4、6、8 mmol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源加入三口烧瓶中继续搅拌使其分散, 5 min 后将无水 CH_3COONa , $n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 : 3$ 加入三口烧瓶中进行原位沉积反应。在持续搅拌下纤维由白色缓慢变为浅黄色, 并逐渐加深至橘黄色或黄褐色。6 h 后终止反应, 将得到的 FeOOH/CFs 复合纤维放入自制的滤布中用水冲洗至滤液无色, 以移除未完全反应的药品和未沉积在纤维上的 FeOOH , 收集后备用。

在 FeOOH/CFs 复合纤维上原位沉积聚吡咯的步骤为: 首先向三口烧瓶中加入上述制备的 FeOOH/CFs 复合纤维和 180 mL 的蒸馏水, 于冰水浴中在 200 r/min 的转速下充分搅拌 30 min 至 FeOOH/CFs 复合纤维完全分散。然后将 1 mL 的 Py 加入至三口烧瓶内搅拌分散 10 min, 接着通过滴液漏斗向三口烧瓶中缓慢滴加 20 mL 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, $n(\text{Py}) : n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$ 作为 Py 的氧化掺杂剂引发聚合, 于 0~5°C 冰水浴中搅拌, 纤维由橙黄色缓慢变为纯黑色。2 h 后停止搅拌, 用自制滤布过滤洗涤反应得到的 PPy@ FeOOH/CFs 复合纤维以除去残留的未反应物,

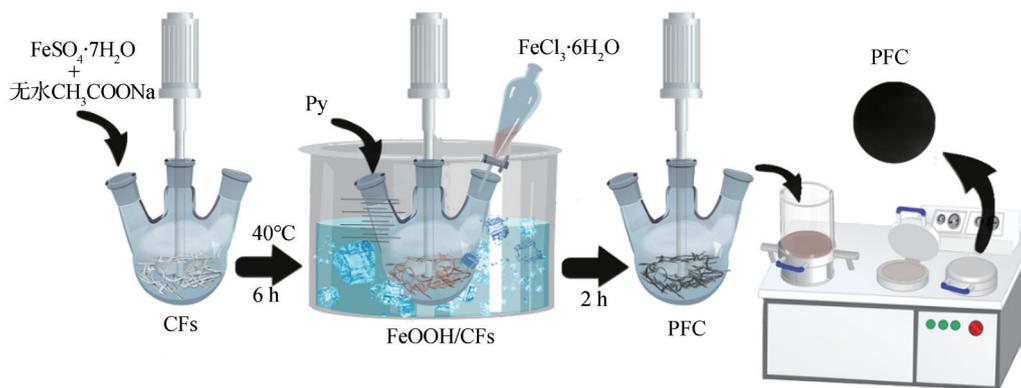


图1 PFC的制备过程示意图

Fig. 1 Illustration of preparation process of PFC paper-based electrode

接着使用GBJ-A纤维解离器分散复合纤维后通过纸页成型器(ZQJ1-B-II型, 陕西科技大学机械厂)将PPy@FeOOH/CFs抄纸, 使用油压机在800 kPa压力下压榨5 min, 最后用平板纸样干燥器(PL7-C型, 咸阳泰思特试验设备有限公司)在105℃的温度下对湿纸幅进行干燥(正反面分别干燥5 min)后得到PFC。将不同FeSO₄·7H₂O添加量制得的纸基柔性电极材料分别命名为PFC-1、PFC-2、PFC-3、PFC-4、PFC-6和PFC-8。通过相同制备方法, 在未沉积FeOOH的CFs上直接原位沉积PPy得到PPy@CFs。

1.3 样品表征

采用Carl Zeiss公司的Supra 55型扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌的变化进行观察和图像记录, 样品扫描分析前进行喷金处理。采用布鲁克AXS公司的Bruker D8 advance型X射线衍射仪(XRD)分析样品的物相、晶型结构, 扫描速率为5°/min, 扫描范围为10°~80°。采用Nicolet公司的6700型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品官能团的变化进行表征。采用赛默飞世尔科技公司的EscaLab 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)对样品进行定性和定量分析。

1.4 电化学性能测试

采用电化学工作站(辰华CHI660E)对PPy@CFs及PFC采用循环伏安法(CV)、恒流充放电(GCD)及电化学阻抗谱(EIS)进行电化学性能检测。将制备的PPy@CFs和PFC裁切为1.0×1.5 cm的矩形片作为工作电极, 选用Pt片为对电极, Ag/AgCl作参比电极, 构成三电极测试体系, 在0.6 mol/L的H₂SO₄电解液中进行测试。

其中, CV是在一定的电压变化速率下, 将工作电极的电势从初始电位扫描至某一设定电位后再以相

同速率反扫, 记录扫描电势所产生的响应电流。通过响应电流随电压变化的对应曲线, 反映电极的反应性质、电荷存储能力和反应可逆性等信息。

GCD在一定的电压窗口下, 在恒定的电流条件下对工作电极进行充放电测试, 测试工作电极相较于参比电极的电位变化, 从而研究电极的电化学性能。根据充放电曲线计算获得电极材料的循环寿命、能量密度、功率密度及在不同电流密度下的质量比电容等参数。质量比电容(C_s)按式(1)计算。

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

式中, C_s 为质量比电容, F/g; I 为充放电的恒定电流, A; ΔV 为测试所使用的电压窗口, V; Δt 为放电时间, s; m 为电极裁片中FeOOH和PPy的总质量, g。

EIS是以小振幅的正弦波电位或电流为信号, 对一个电极系统施加扰动, 测试电极系统相应的电流或电位响应, 得到一系列不同频率下的响应函数, 即电化学阻抗谱。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析及光学照片

图2为CFs、FeOOH/CFs、PFC-3及PPy@CFs分别在不同放大倍数下的SEM图。由图2(a)~图2(c)可知, CFs具有光滑而干净的纤维表面, 无任何物质附着。图2(d)~图2(f)显示, FeOOH原位沉积后纤维表面出现了一些薄片贴附在纤维表面, 形成FeOOH/CFs复合材料, 当FeSO₄·7H₂O的添加量为3 mmol时, 衬底表面的FeOOH纳米片均匀致密地覆盖了整个CFs, 纳米片出现相互交错和分层结构, 相较于光滑的纤维表面有着更多可能的沉积位点, 且温和的制备

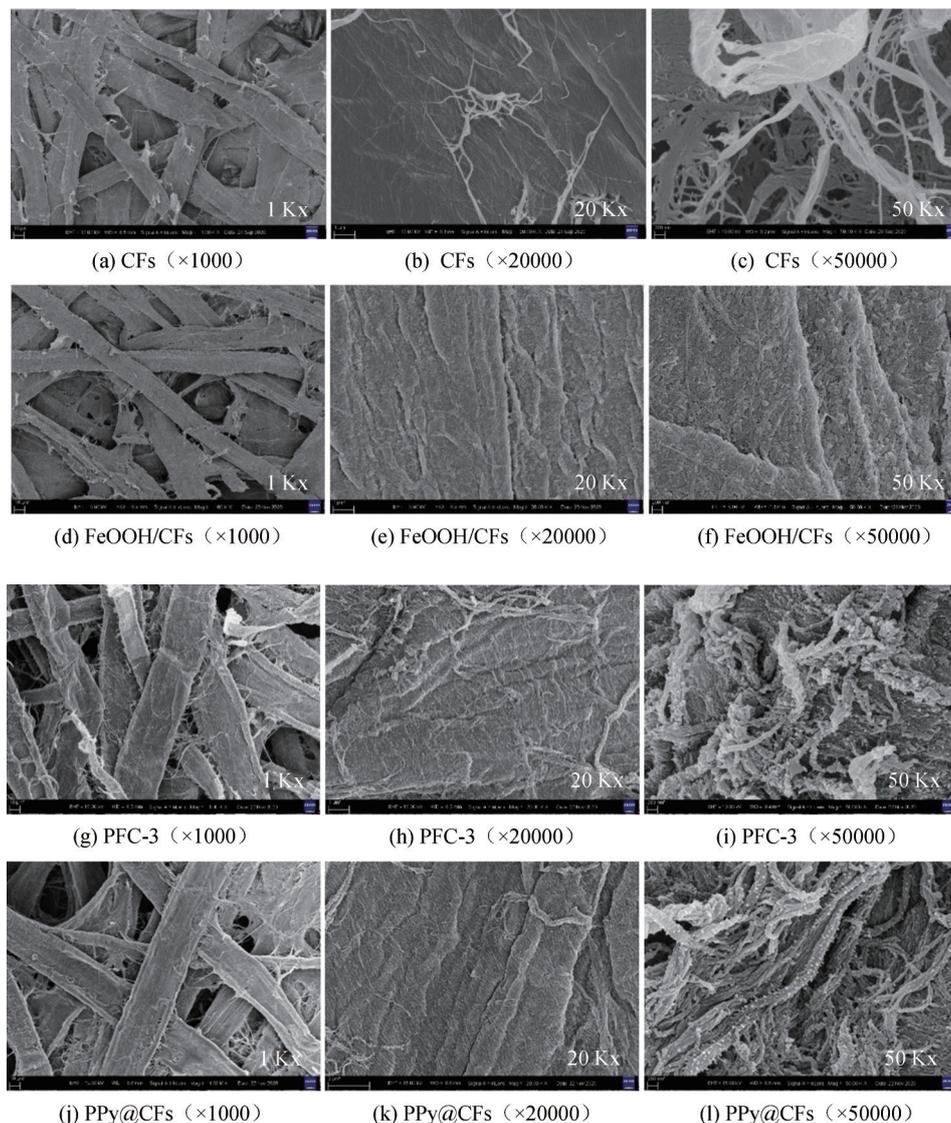


图2 不同放大倍数下CFs、FeOOH/CFs、PFC-3及PPy@CFs的SEM图

Fig. 2 SEM images of CFs, FeOOH/CFs, PFC-3 and PPy@CFs under different magnifications

条件未破坏纤维的原有形态。图2(g)~图2(i)表明，以FeOOH/CFs作为复合基底原位沉积聚吡咯相较于直接在CFs表面原位聚吡咯得到的PPy@CFs更加致密(见图2(j)~图2(l))，形貌由尖刺状向圆球状转变，这可能与FeOOH在CFs表面沉积后形成新的界面结构有关。这种连续紧密地包裹着纤维的PPy外壳保证了沿着纤维方向的良好导电性，有助于电化学性能的提升^[16]。

图3为PFC的光学照片。由图3可以看出，制得的PFC保持了CFs的可弯曲柔性，并且在弯曲前后均可以串联接入电路点亮LED灯，表明其具备一定的导电性和弯曲状态下的导电稳定性。

2.2 XRD分析

CFs、FeOOH/CFs及PFC-3的XRD衍射谱图如图4所示。从图4可以看出，CFs特有的衍射峰位于14.8°、16.5°及22.5°，分别对应纤维素的(101) (101)和(002)晶面。FeOOH/CFs中FeOOH的主要衍射峰出现在14.1°、27.1°、30.1°、36.3°、43.3°及46.9°，分别对应γ-FeOOH(JCPDS卡片号No.76-2301)的(020) (120) (011) (031) (131)及(200)晶面^[17]，证明了FeOOH在CFs上成功合成。PPy原位沉积后生成的PFC-3的XRD衍射谱上未能显示PPy的特征衍射峰，且PPy聚合后FeOOH和纤维素的特征峰均出现不同程度减弱，这很可能是由于无定形PPy外壳的生成而导致的。此外，在上述所有材料的XRD

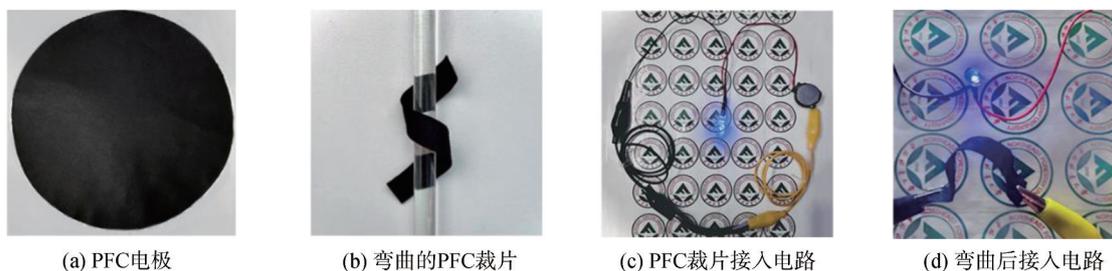


图3 PFC的光学照片

Fig. 3 Optical photos of PFC

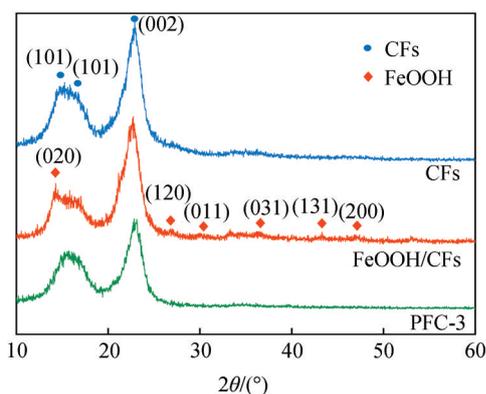


图4 CFs、FeOOH/CFs、PFC-3的XRD谱图

Fig. 4 XRD spectra of CFs, FeOOH/CFs and PFC-3

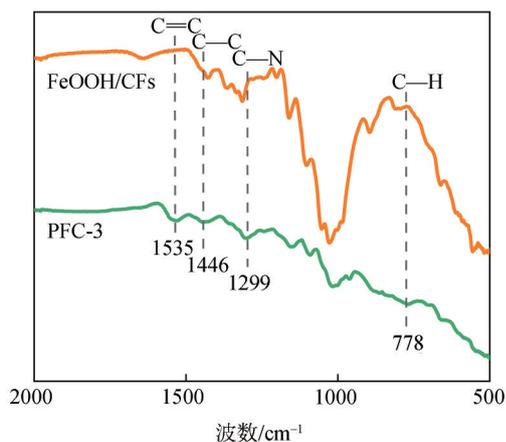


图5 FeOOH/CFs及PFC-3的FT-IR谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of FeOOH/CFs and PFC-3

图谱中均无明显杂质峰的出现。

2.3 FT-IR分析

图5为FeOOH/CFs和PFC-3的FT-IR谱图。从图5可以看出，PFC-3相较于FeOOH/CFs，红外光谱上出现了一些新吸收峰。其中在1535 cm⁻¹和1446 cm⁻¹处的吸收峰是由C=C和C—C拉伸振动的组合引起，均来自纤维上原位聚合的吡咯环。1305 cm⁻¹处的谱

峰可以归属于C—N伸缩振动，784 cm⁻¹处的吸收峰是由于吡咯环平面外C—H键的弯曲振动造成的^[18]。新峰的出现印证了XRD中所推测的无定形PPy的生成，表明PPy在FeOOH/CFs纤维上的成功聚合。

2.4 XPS分析

图6(a)为CFs、PPy@CFs、FeOOH/CFs和PFC-3的XPS谱图，进一步提供了关于纸基材料表面元素化学状态的丰富信息。由图6(a)可知，所有的样品均出现了C和O元素峰，这是由纤维素基底的C骨架和丰富的羟基所形成的，其中285.3 eV处的峰对应于C—C键，C—O键位于286.6 eV。而PPy@CFs除了含有C和O元素外，还出现了N元素峰。FeOOH/CFs则出现了Fe的元素峰。最终制备的PFC-3出现了上述所有特征峰，证明PPy和FeOOH均沉积于CFs上成功制备了PFC。

图6(b)、图6(c)和图6(d)分别为PFC-3电极材料Fe 2p、N 1s和O 1s的能级谱分峰拟合图，图6(b)中有2个明显的主峰，其中结合能为711.1 eV的峰对应Fe 2p_{3/2}轨道，结合能为724.8 eV的峰对应Fe 2p_{1/2}轨道，此外结合能为719.1 eV和732.4 eV时有2个卫星峰，这是FeOOH中Fe³⁺的特征峰^[19]，表明溶解于CFs悬浮液中的Fe²⁺在反应过程中被来自空气中的O₂氧化为Fe³⁺，且与CH₃COONa水解产生的OH⁻反应生成了FeOOH成功沉积在纤维表面^[20]。图6(c)对应N 1s的能谱图，可以拟合为3个峰，在397.7、399.6和401.3 eV处的峰分别对应于酰亚胺(—N=)、亚氨基(—NH—)和带正电荷的氮(N⁺)^[18]。图6(d)所示PFC-3电极的O 1s能谱可拟合为FeOOH的2个主要的含氧元素峰，530.0 eV处的峰对应Fe—O—Fe键，531.2 eV处的峰对应Fe—O—H键^[19]。

2.5 电化学性能测试

图7(a)是PPy@CFs和PFC在10 mV/s扫描速率下的CV曲线，PPy@CFs和PFC电极在-0.2~0.6 V的电

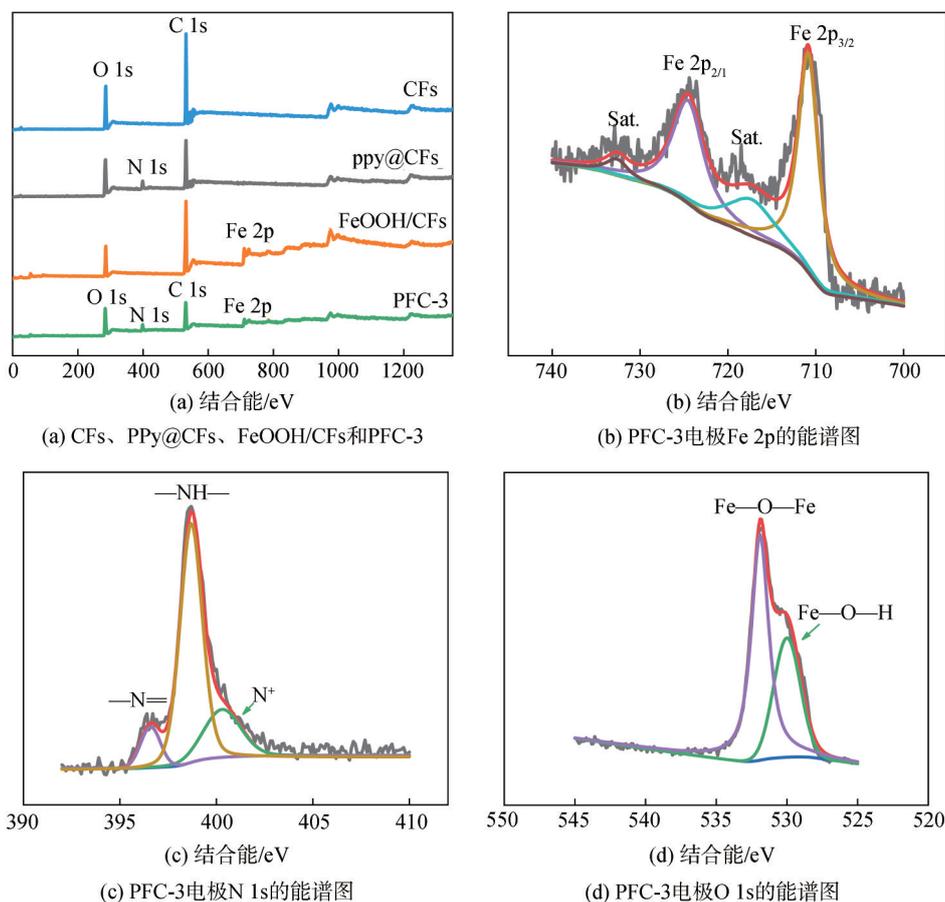


图6 不同样品的XPS图谱

Fig. 6 XPS spectra of different samples

压下呈近似对称的矩形形状，且可以观察到PFC的积分面积比PPy@CFs大，代表了可逆的循环特性和更理想的电容特性^[21]。随着FeSO₄·7H₂O添加量从1 mmol增加到3 mmol，PFC的CV曲线积分面积值显著增大，这与不断增加的FeOOH负载量有关^[22]，FeOOH纳米片逐渐增多至可以均匀且完整的覆盖纤维表面。随着FeSO₄·7H₂O添加量的进一步升高，由于FeOOH本身的低电导率造成纸基电极电阻增大，而使得曲线面积减小^[23]。因此FeSO₄·7H₂O添加量增加至3 mmol时电解质在PFC中的扩散以及质量比电容达到最优。图7(b)中不同FeSO₄·7H₂O添加量制备的PFC的GCD曲线也可验证这一现象。图7(b)中放电时间可用来衡量电极的质量比电容。对于所有的测试电极，PFC-3表现出最长的放电时间，在1.0 A/g的电流密度下质量比电容为357.8 F/g，相比PPy@CFs (219.3 F/g) 提高了63.16%，表明其具有更高的电荷存储性能。PFC-1、PFC-2、PFC-4、PFC-6和PFC-8质量比电容分别为299.6、322.4、337.5、333.2、298.0 F/g，其结果与CV一致。

图7(c)和图7(d)分别为PFC-3和PPy@CFs在不同电流密度下的GCD曲线，PPy@CFs在电流密度为0.5、1.0、2.0、3.0和4.0 A/g的质量比电容分别为271.9、219.3、149.5、111.6和80.4 F/g。在0.5 A/g的电流密度下，PFC-3的质量比电容可以达到378.1 F/g，而随着电流密度从0.5 A/g增大到1.0、2.0、3.0和4.0 A/g时，质量比电容分别降低至357.8、264.0、213.9和179.5 F/g。因提高电流密度而降低的质量比电容可归因于在较高的电流密度下电极材料内部活性位点的不完全氧化还原^[18]。

图7(e)为PFC-3在不同扫描速率下的CV曲线，对称的曲线形状表明电极和电解质之间电化学反应的优秀可逆性。随着扫描速率的增加，近似矩形的CV曲线仍然有着较大的积分面积，表明PFC-3具有良好的倍率性能。从图7(f)可以看出，随着电流密度的增大，PPy@CFs和PFC-3具有相似的质量比电容降低趋势。PFC-3在电流密度4.0 A/g时的质量比电容为电流密度0.5 A/g时的47.47%，而电流密度4.0 A/g时，PPy@CFs质量比电容仅为电流密度0.5 A/g时的

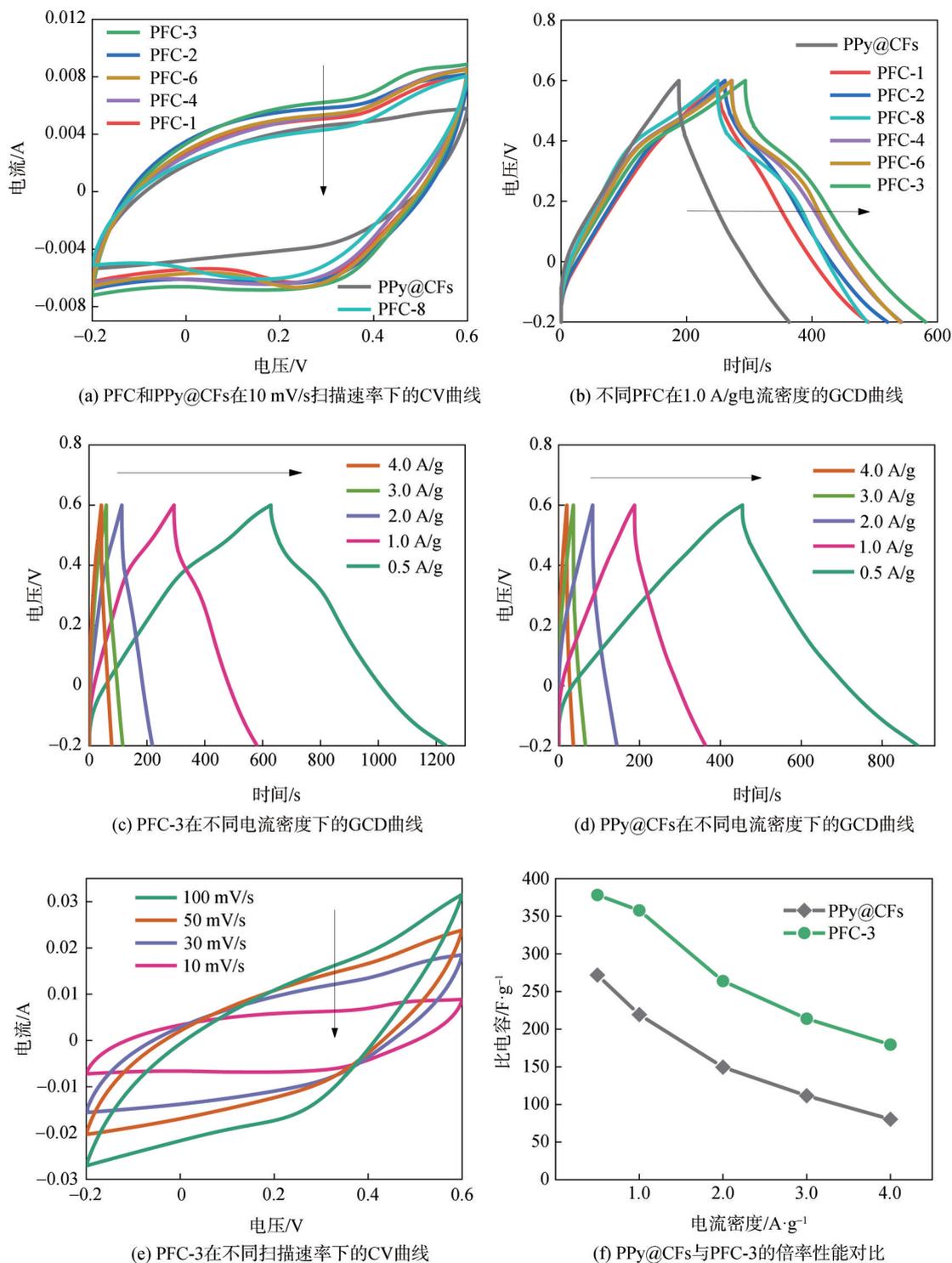


图7 PFC和PPy@CFs的化学性能测试

Fig. 7 Electrochemical performance test of PFC and PPy@CFs

29.57%，表明PFC-3表现出更好的倍率性能。

EIS测试结果如图8所示，测试在扰动振幅为5 mV的条件下进行，所选择的频率范围为0.01 ~ 100000 Hz。PFC和PPy@CFs的Nyquist曲线均由半圆

形和直线组成，其中高频区的半圆由电荷转移主导，半圆直径反映了电极与电解液界面的电荷转移电阻 (R_{ct})，半圆在虚轴上的交点对应电极的等效串联电阻 (ESR)，它包括了溶液电阻 (R_s)、衬底-材料界面

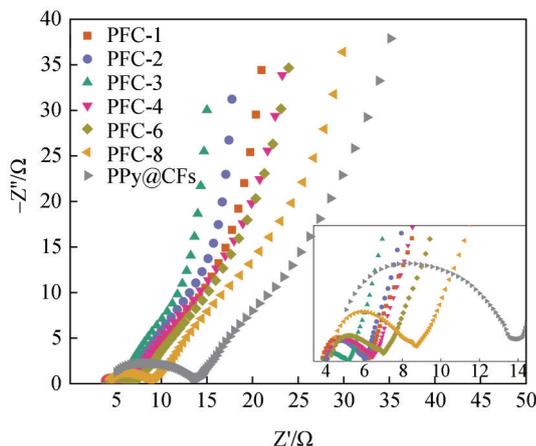


图8 PPy@CFs和PFC的EIS及其高频区放大图

Fig. 8 EIS and enlarged images at high frequency region of PPy@CFs and PFC

电阻、材料本身的电阻以及电极材料间接触电阻^[24]。从图8可以看出，由于采用的电解质溶液相同，各样品的ESR差异不大。PFC-3显示较低的ESR值（约3.776 Ω），小于PPy@CFs（5.095 Ω）、PFC-1（4.049 Ω）、PFC-2（3.908 Ω）、PFC-4（3.998 Ω）、PFC-6（4.322 Ω）和PFC-8（4.394 Ω）。表明纤维上一定量FeOOH的沉积促进了PPy与复合纤维界面离子的快速扩散。此外，PFC-3有着比PPy@CFs更小的半圆直径，表明PFC-3拥有更小的电荷转移阻抗 R_{ct} 。

低频区域的直线部分由物质传递控制，表示电解液离子进入电极内部的扩散阻力（扩散引起的阻抗）。低频区域的直线与垂直的实轴夹越靠近90°，可认为电极越接近理想的电容器性离子扩散，而PFC-3在低频区的阻抗谱线斜率大于PPy@CFs以及其他PFC，近似平行于实轴，说明PFC-3电化学容量较高，电解液中离子向电极扩散更加迅速，更具备理想的电容器特征。

3 结论

本研究通过两步原位沉积法成功制备了PPy@FeOOH/CFs纸基柔性电极材料（PFC），探讨了制备过程中FeSO₄·7H₂O添加量对PFC结构及电化学性能的影响。

3.1 通过扫描电子显微镜（SEM）、X射线衍射仪（XRD）、傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）及X射线光电子能谱仪（XPS）对PFC进行了表征，结果表明，PFC成功制备。

3.2 当FeSO₄·7H₂O添加量为3 mmol时，在电流密度

1.0 A/g和电压范围-0.2~0.6 V条件下，制备的PFC-3质量比电容为357.8 F/g，相较于同等条件下PPy@CFs（219.3 F/g）具有更优异的电化学性能，得益于CFs上沉积的鳞片状γ-FeOOH增加了聚吡咯（PPy）外壳与电解质进行离子交换的路径，有利于电荷的传输。

3.3 PFC-3在电流密度4.0 A/g时的质量比电容为电流密度0.5 A/g时的47.47%，而电流密度4.0 A/g时，PPy@CFs质量比电容仅为电流密度0.5 A/g时的29.57%，表明PFC-3表现出更好的倍率性能。

参 考 文 献

- [1] 叶星柯,周乾隆,万中全,等. 柔性超级电容器电极材料与器件研究进展[J]. 化学通报, 2017,80(1): 10-33+76.
YE X K, ZHOU Q L, WANG Z Q, et al. Research Progress in Electrode Materials and Devices of Flexible Supercapacitors[J]. Chemistry, 2017,80(1):10-33+76.
- [2] Dong X C, Xu H, Wang X W, et al. 3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection[J]. ACS Nano, 2012,6(4): 3206-3213.
- [3] Yu S J, Hong Ng V M, Wang F J, et al. Synthesis and application of iron-based nanomaterials as anodes of lithium-ion batteries and supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018,6(20): 9332-9367.
- [4] Wang H W, Xu Z J, Yi H, et al. One-step preparation of single-crystalline Fe₂O₃ particles/graphene composite hydrogels as high performance anode materials for supercapacitors[J]. Nano Energy, 2014,7: 86-96.
- [5] Jiang Y Z, Zhang D, Li Y, et al. Amorphous Fe₂O₃ as a high-capacity, high-rate and long-life anode material for lithium ion batteries[J]. Nano Energy, 2014,4: 23-30.
- [6] 陈 港,林东瀚,方志强. 纳米纤维素复合纸基超级电容器的制备与性能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2017,45(9): 118-127.
CHEN G, LIN D H, FANG Z Q, et al. Preparation and Properties of Composite Paper-Based Supercapacitors with Nanocellulose [J]. Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition), 2017,45(9): 118-127.
- [7] Cheng L, Li H Q, Xia Y Y. A hybrid nonaqueous electrochemical supercapacitor using nano-sized iron oxyhydroxide and activated carbon[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006,10(6): 405-410.
- [8] Lu Q, Liu L, Yang S L, et al. Facile synthesis of amorphous FeOOH/MnO₂ composites as screen-printed electrode materials for all-printed solid-state flexible supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2017,361: 31-38.
- [9] Huang J W, Qian X R, An X H, et al. Double in situ fabrication of PPy@MnMoO₄/cellulose fibers flexible electrodes with high electrochemical performance for supercapacitor applications [J]. Cellulose, 2020,27: 5829-5843.
- [10] 韩善九,周万鹏,金海兰,等. 导电聚合物-纤维素纤维复合材料研究新进展[J]. 中国造纸学报, 2018,33(3): 68-75.
HAN S G, ZHOU W P, JIN H L, et al. New Progress in the Re-

- search of Conductive Polymer-Cellulose Fiber Composites Transactions of China Pulp and Paper[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2018,33(3): 68-75.
- [11] Chen J H, Liu J G, Zhang W T, et al. Conductive Polyaniline/Cellulose/Graphite Composite Films with High Thermal Stability and Antibacterial Activity [J]. Paper and Biomaterials, 2017, 2(1):40-51.
- [12] 宋 豪, 钱学仁, 王立娟. 聚苯胺/纸浆纤维复合制造导电纸(II)——掺杂条件对导电纸性能的影响[J]. 中国造纸学报, 2006, 21(3): 64-67.
SONG H, QIAN X R, WANG L J. Manufacture of Conductive Paper with the Composite of Pan/Pulp Fiber (II)—Effects of Doping Conditions on the Performances of Conductive Paper[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2006, 21(3): 64-67.
- [13] 陈 莉, 甘世金, 刘 皓, 等. 智能纺织用聚吡咯电极材料研究进展[J]. 针织工业, 2020(9): 73-76.
CHEN L, GAN S J, LIU H, et al. Research Progress in the Polypyrrole Electrode Materials for Smart Textiles [J]. Knitting Industries, 2020(9): 73-76.
- [14] Zhang X F, Liu Y, Dong S L, et al. Low-temperature synthesized nanocomposites with amorphous FeOOH on Ti_3C_2Tx for supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 744: 507-515.
- [15] Yang S S, Sun L J, An X H, et al. Construction of flexible electrodes based on ternary polypyrrole@cobalt oxyhydroxide/cellulose fiber composite for supercapacitor [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 229: 115455.
- [16] Wang B, Han W Y, Tan Y S, et al. Constructing β -FeOOH scaffold for enhancing conductance and capacitances of coaxial polypyrrole/nylon fibers [J]. Electrochimica Acta, 2020, 349: 136407.
- [17] Chen Y C, Lin Y G, Hsu Y K, et al. Novel iron oxyhydroxide lepidocrocite nanosheet as ultrahigh power density anode material for asymmetric supercapacitors [J]. Small, 2014, 10(18): 3803-3810.
- [18] Babu K F, Subramanian S P S, Kulandainathan M A. Functionalisation of fabrics with conducting polymer for tuning capacitance and fabrication of supercapacitor [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 487-495.
- [19] Lee J S, Shin D H, Jun J, et al. Multidimensional polypyrrole/Iron oxyhydroxide hybrid nanoparticles for chemical nerve gas agent sensing application [J]. ACS Nano, 2013, 7(11): 10139-10147.
- [20] Tang B, Wang G L, Zhuo L H, et al. Facile Route to α -FeOOH and α - Fe_2O_3 Nanorods and Magnetic Property of α - Fe_2O_3 Nanorods [J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(13): 5196-5200.
- [21] Yang L, Cheng S, Ding Y, et al. Hierarchical network architectures of carbon fiber paper supported cobalt oxide nanonet for high-capacity pseudocapacitors [J]. Nano Letters, 2011, 12(1): 321-325.
- [22] Gong X F, Li S H, Lee P S. A fiber asymmetric supercapacitor based on FeOOH/PPy on carbon fibers as an anode electrode with high volumetric energy density for wearable applications [J]. Nanoscale, 2017, 9(30): 10794-10801.
- [23] Wei G J, Du K, Zhao X X, et al. Integrated FeOOH nanospindles with conductive polymer layer for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 728: 631-639.
- [24] 吕静波. 复合Mn基氧化物超级电容器电极材料研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
LYU J B. Research on composite Mn based oxides as supercapacitor electrode materials [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017. [CPP]

(责任编辑:黄 举)

· 消息 ·

中国造纸院发起成立纸基绿色包装专业组织

日前, 经中国造纸学会八届七次常务理事会议审议, 决定由中国制浆造纸研究院有限公司发起成立“中国造纸学会纸基绿色包装材料及制品专业委员会”(以下简称“纸基绿色包装专委会”), 并依托中国制浆造纸研究院有限公司在纸基包装材料及制品领域的标准、检测、研发、会展、专业媒体、信息咨询等资源开展行业服务活动。

成立纸基绿色包装专委会是造纸行业对新版“限塑令”中关于“减少并逐步禁止不可降解塑料制品的生产和使用、寻找并发展替代产品”要求的积极响应, 旨在推动纸基绿色包装材料、纸浆模塑材料及制品的发展、应用和普及。

纸基绿色包装专委会服务范围覆盖纸及纸板、纸制品、纸浆模塑生产企业、科研机构、大专院

校, 应用于纸基包装材料及制品产业的绿色化学品制造企业, 以及相关装备制造企业, 纸基包装材料及制品应用企业。

专委会委员征集工作即将启动, 欢迎有兴趣的企业向中国造纸学会纸基绿色包装专委会秘书处垂询。

中国造纸学会纸基绿色包装专委会秘书处联系方式

联系人: 刘振华

电 话: 010-64778158 13466379583

E-mail: liuzh@cnppri.com

地 址: 北京市朝阳区望京启阳路4号中轻大厦中国制浆造纸研究院有限公司中国造纸杂志社

邮 编: 100102